

## Tesis de Posgrado

# Aplicación de la teoría funcional de la densidad al cálculo de propiedades electrónicas en superconductores de alta temperatura crítica

Weht, Ruben Oscar

1995

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Weht, Ruben Oscar. (1995). Aplicación de la teoría funcional de la densidad al cálculo de propiedades electrónicas en superconductores de alta temperatura crítica. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_2768\\_Weht.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2768_Weht.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Weht, Ruben Oscar. "Aplicación de la teoría funcional de la densidad al cálculo de propiedades electrónicas en superconductores de alta temperatura crítica". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1995.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_2768\\_Weht.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2768_Weht.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

**Aplicación de la teoría funcional de la densidad al cálculo  
de propiedades electrónicas en superconductores de alta  
temperatura crítica.**

*Ruben O. Weht*

Director de Tesis: Dra. Mariana Weissmann

Co-Director : Dr. C. Osvaldo Rodriguez

Lugar de Trabajo: Div. Física del Sólido, Depto. De Física, C.N.E.A.

Tesis presentada para optar al título de Doctor en Ciencias Físicas.

Septiembre de 1995

№ 2708 1

42

*Gracias, Adso, has dicho algo muy bello.  
El orden que imagina nuestra mente es como  
una red, una escalera, que se construye para lle-  
gar hasta algo. Pero después hay que arrojar  
la escalera, porque se descubre que, aunque haya  
servido, carecía de sentido.*

*Fray Guillermo de Baskerville,  
El Nombre de la Rosa.*

# Indice

<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1 Los superconductores de alta temperatura crítica: generalidades</b>	<b>4</b>
1.1 Breve repaso histórico	4
1.2 Algunas preguntas sobre los cupratos	8
1.3 Fundamentos de la estructura electrónica de los cupratos	12
1.3.1 Análisis por orbitales moleculares	12
1.3.2 Modelos simplificados de estructura de bandas	14
1.3.3 Susceptibilidad electrónica	19
<b>2 Cálculos de primeros principios y teoría funcional de la densidad</b>	<b>22</b>
2.1 Cálculos de primeros principios	22
2.2 Teoría funcional de la densidad	23
2.3 Aproximación de la densidad local	26
2.4 Métodos de cálculo: el LMTO	28
<b>3 Superconductores <i>infinite layers</i></b>	<b>36</b>
3.1 Introducción	36
3.2 Estructura cristalina y detalles del cálculo	38
3.3 Estructura electrónica	39
3.4 Cálculo de fonones	48
<b>4 Superconductores de mercurio</b>	<b>52</b>
4.1 Introducción	52
4.2 Estructura cristalina y datos del cálculo	54
4.3 Estructura electrónica	57
4.3.1 Estructura de bandas	57
4.3.2 Densidades de Estados	60
4.3.3 Superficies de Fermi	60
4.3.4 Susceptibilidad electrónica	64
4.4 Frecuencias de oscilación de los oxígenos apicales.	67

<b>5 Superconductores de Bismuto</b>	<b>70</b>
5.1 Introducción . . . . .	70
5.2 Estructura cristalina y método de cálculo.	72
5.3 Estructura electrónica . . . . .	76
5.4 Experiencias de fotoemisión . . . .	82
5.5 Efecto de la inconmensuración . .	86
5.6 Efecto de la superficie	88
<b>Conclusiones</b>	<b>94</b>
<b>Referencias</b>	<b>98</b>
<b>Agradecimientos</b>	

# Introducción

Un buen y viejo cuento de ciencia ficción dice simplemente:

“El último hombre sobre la faz de la tierra estaba solo en una habitación, esperando la muerte suya y de su raza acabada por las guerras; hasta que de pronto alguien golpeó a la puerta...”

La física del sólido sintió, allá por 1986, uno de esos *golpes a la puerta*, no por estar esperando la muerte, en absoluto, sino porque se vió sorprendida por algo totalmente inesperado, conmovida en sus mismas bases. La superconductividad, conocida desde hacía 70 años, explicada por una de sus teorías más bellas y eficientes, que no sugería promesas extrañas (palabras de Feynman, no mías), daba un paso inimaginable. En pocas semanas su temperatura crítica máxima, estacionada en los 23 K desde hacía 15 años, saltaba imprevistamente, primero a los 30 K, después al cielo de los 80 K y daba la impresión de seguir su ascenso hasta vaya uno a saber donde (temperatura ambiente decían los audaces). Su hallazgo en los óxidos de cobre realizada por los físicos europeos Bednorz y Müller abría así un nuevo desafío en su historia. Los primeros meses fueron febriles, se encontraban cada vez más materiales de este tipo y todo parecía tan común (¡si hasta los chicos de las escuelas podían hacerlo!), que se esperaba una pronta explicación y que volviésemos a la rutina, pero esta vez imaginando nuevas aplicaciones de algo conocido y propenso a expandir sus fronteras. Pero, por suerte para nosotros, los curiosos, nada es tan fácil en este mundo. Pasados más de 8 años todavía están pendientes casi tantas preguntas como al principio, y me atrevería a decir que varias más, colectadas durante la marcha de la investigación llevada a cabo.

Pero no se puede decir que la física no haya dado un paso adelante, vaya si lo ha hecho. Las técnicas experimentales han mejorado muchísimo, llegando hasta detalles que quién sabe cuándo las teorías podrán calcular; se volvieron a reever viejos problemas teóricos que habían quedado archivados esperando la última cuenta que, se descubrió, no era tan simple como se suponía, y se comenzaron a estudiar tantos nuevos que es casi imposible tener aunque sea un panorama más o menos completo sobre todos ellos. Incluso hemos sido testigos, en este tan corto tiempo, del nacimiento de teorías muy bellas pero que ya han pasado a la historia al no tener correlato experimental. Sin embargo, el problema de fondo sigue sin resolverse y más aún, se ha descubierto que no sólo la superconductividad es la particularidad extraña de estos materiales, sino que ellos mismos, desde el punto de vista de compuesto normal, presentan sus grandes interrogantes, sus preguntas esperando respuestas.

Paralelamente a esta revolución de los superconductores se ha realizado un avance extraordinario en el desarrollo de nuevas herramientas para el cálculo de propiedades electrónicas y de energías totales que, fundamentadas por teorías muy firmes y precisas, están en condiciones de atacar mucho del comportamiento de los sólidos. Estos métodos, denominados *ab initio* o *de primeros principios*, con su expresión más común en cálculos que utilizan la teoría funcional de la densidad y la aproximación de la densidad local, están abriendo las puertas no sólo a la comprensión y explicación de muchas de las magnitudes medibles de los sólidos sino también a la predicción de nuevas propiedades, nuevas fases en condiciones extremas o materiales pensados a medida. Su aplicación, incluso, ya ha dado sus frutos con los nuevos superconductores que ha llevado a la predicción tanto de detalles experimentales de la estructura cristalina como de muchas de sus propiedades electrónicas y forma de la superficie de Fermi, particularmente para el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

Sin embargo, todavía está en discusión su completa incumbencia en el estudio de estos materiales. La disputa se centra en saber qué propiedades pueden ser correctamente explicadas con este enfoque, de bandas y electrones deslocalizados, y dónde debe ser complementado con otro punto de vista, como el de

electrones fuertemente correlacionados. Es así que, en este trabajo, decidimos realizar cálculos de primeros principios tanto en materiales superconductores novedosos como en situaciones experimentales discutibles, intentando comprender sus alcances y predicciones, comparándolas, cuando sea posible, con las experiencias disponibles y con otros sistemas afines.

El orden seguido es el siguiente: en el primer capítulo describiremos los superconductores de alta temperatura crítica en general, dando ejemplos de estructuras cristalinas y dimensiones, describiendo las ideas intuitivas de cómo pensar su estructura electrónica en el nivel más simple, *con los dedos*, para dejar planteado el camino al estudio de materiales reales. En el capítulo 2 haremos un repaso a los fundamentos de los cálculos de primeros principios, haciendo una revisión de la teoría funcional de la densidad y, en su marco, de la aproximación de la densidad local, dando además las bases del método LMTO que usaremos en el resto de los capítulos. En el 3 estudiaremos el material más sencillo, el  $\text{CaCuO}_2$ , calculando sus propiedades electrónicas y comparándolas con aquellos modelos sencillos. El capítulo 4 estará dedicado al estudio de las propiedades electrónicas de la serie de los superconductores de mercurio, descubiertos en 1993 y poseedores del récord de temperatura crítica con sus 160 K en estudios bajo presión. En el quinto capítulo el tema serán los superconductores de bismuto, aplicando la teoría de bandas para intentar comprender algunos de los resultados más recientes en experiencias de fotoemisión. Y finalmente un capítulo esbozando algunas conclusiones y datos que creemos remarcables de los anteriores.



# Capítulo 1

## Los superconductores de alta temperatura crítica: generalidades

### 1.1 Breve repaso histórico

A partir de su aparición en el mundo, allá por 1911 de la mano de Kamerling Onnes[1], la superconductividad debe haber sido uno de los campos de la física que se ha mantenido por más tiempo entre los principales temas de investigación de cada época. Tanto con el intento de llevar a cabo sus promesas tecnológicas como a partir de los desarrollos en física fundamental que la rodearon, motivó a infinidad de científicos tras sus pasos. En un comienzo, el desafío por encontrar la explicación del fenómeno aglutinó a los principales solidistas de su tiempo, y una vez hallada ésta las ideas inducidas por su utilización proyectaron su influencia a muchísimos otros campos no directamente relacionados de la ciencia. Así las juntas Josephson son típicas en los estudios de sistemas no lineales y el fenómeno de coherencia de la función de onda en más de una rama de la física donde se la necesite, básicamente en aquellos relativos con la fundamentación y comprensión de la mecánica cuántica. Todo esto mientras es cada vez más común encontrarlos en los laboratorios, formando bobinas para producir altos campos magnéticos o sensores de alta precisión, y en algunos equipos comerciales, como tomógrafos, que aprovechan su altísima sensibilidad.

Sin embargo, el hecho de que las temperaturas relacionadas con ella hayan

sido siempre muy bajas limitó el trabajo experimental e hizo muy contadas y costosas las aplicaciones de utilidad tecnológicamente factible. De allí que uno de los principales objetivos de la investigación haya sido, y siga siendo, aumentar lo más posible sus temperaturas de transición. Pero durante mucho tiempo el progreso fue lento.

A partir del primer paso revolucionario, en filamentos de mercurio a 4K (fig. 1.1), cada vez más sustancias fueron agregándose a la lista en los primeros años, aunque siempre por debajo de los 10 K. El conglomerado incluía a casi todos los metales no magnéticos e infinidad de aleaciones, amorfos y hasta polímeros, convirtiéndose en una propiedad casi común de los sólidos. El descubrimiento de superconductividad a más de 10 K en NbC y NbN fue una marca importante y el de los superconductores denominados A15, con  $T_c$  de 20 K, la culminación de cerca de veinte años de búsqueda incesante en los '60 y principios de los '70. El hito de 23 K en el Nb<sub>3</sub>Ge, obtenido en 1973, pareció por mucho tiempo un techo insuperable. Tal proceso también estaba acompañado por el éxito y la belleza de la teoría de Bardeen, Cooper y Schrieffer (BCS)[2], que podía dar cuenta muy bien del fenómeno en una forma elegante y satisfactoria. Y aunque había pequeñas escorias, como los materiales de fermiones pesados y los propios A15 que escapaban un poco de la interpretación usual, se tenía la esperanza firme de que algún pequeño retoque o ajuste de los parámetros encaminara todo por la buena senda.

Ciertos aspectos parecían haber quedado en claro después de aquellos años, enunciados generalmente como las reglas de Matthias[3]: los metales de transición con estructuras cúbicas parecían ser los mejores, y dentro de ellos particularmente el niobio; tenían que tener una densidad de estados relativamente alta en el nivel de Fermi y una fuerte interacción electrón-fonón. Esto último también estaba relacionado con inestabilidades de la red, y por lo tanto estas y la superconductividad se consideraron en cierta forma parientes cercanos, aunque nunca se pudo encontrar una relación causal entre ellas.

El descubrimiento de superconductividad en los óxidos de cobre por los físicos europeos J.G.Bednorz y K.A.Müller, en 1986 [4], fue un terremoto que movió las

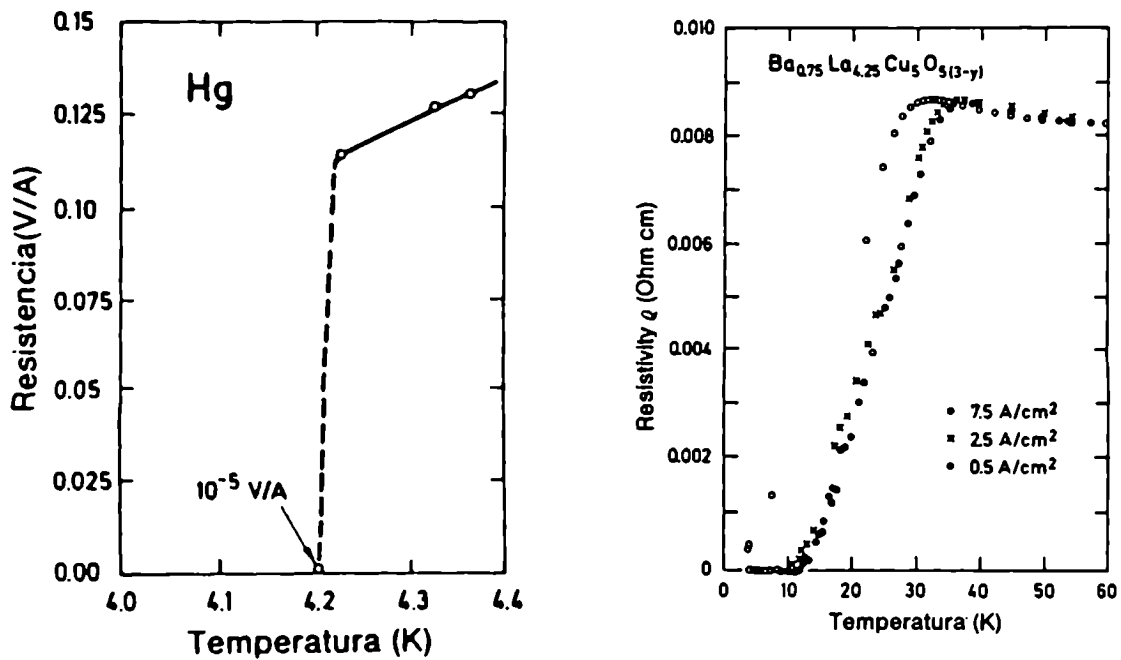


Figura 1.1: Primeras curvas presentadas por: a) Kammerling Onnes en 1911, mostrando la transición superconductor en el mercurio, y b) por Bednorz y Muller en 1986, en el compuesto de La-Ba-Cu-O.

bases mismas de la física del sólido. La fotografía de los 2000 físicos intentando entrar al salón de conferencias de la reunión anual de la American Physical Society (*March Meeting*) de 1987, donde se iba a exponer el descubrimiento, sin dudas pasará al museo de la ciencia. Ellos también habían elegido trabajar con metales de transición, pero buscando experimentar en materiales donde el efecto Jahn-Teller podría aumentar la interacción electrón-fonón. Su evidencia de superconductividad a 30 K en un sistema con La-Ba-Cu-O (fig. 1.1), muy pronto fue confirmada en todo el mundo y así laboratorios de Europa, EE.UU., Japón y Argentina pudieron vivir la excitación del nuevo fenómeno. Un óxido de cobre, quebradizo y pobremente conductor, estaba muy lejos de ser lo que se esperaba para revolucionar la ciencia, pero lo hizo. La aplicación de presión y el reemplazo de estroncio en lugar de bario llevó las cosas a unos 40 K, la estructura fue identificada y a partir de allí quedó claro que la superconductividad era sólo una de las extrañas propiedades de estos materiales.

Como la presión parecía ser un arma efectiva para incrementar la  $T_c$ , el grupo de P.Chu probó utilizarla nuevamente pero esta vez en forma química. A través del reemplazo de lantano por un isovalente más pequeño, ytrio, logró, a principios

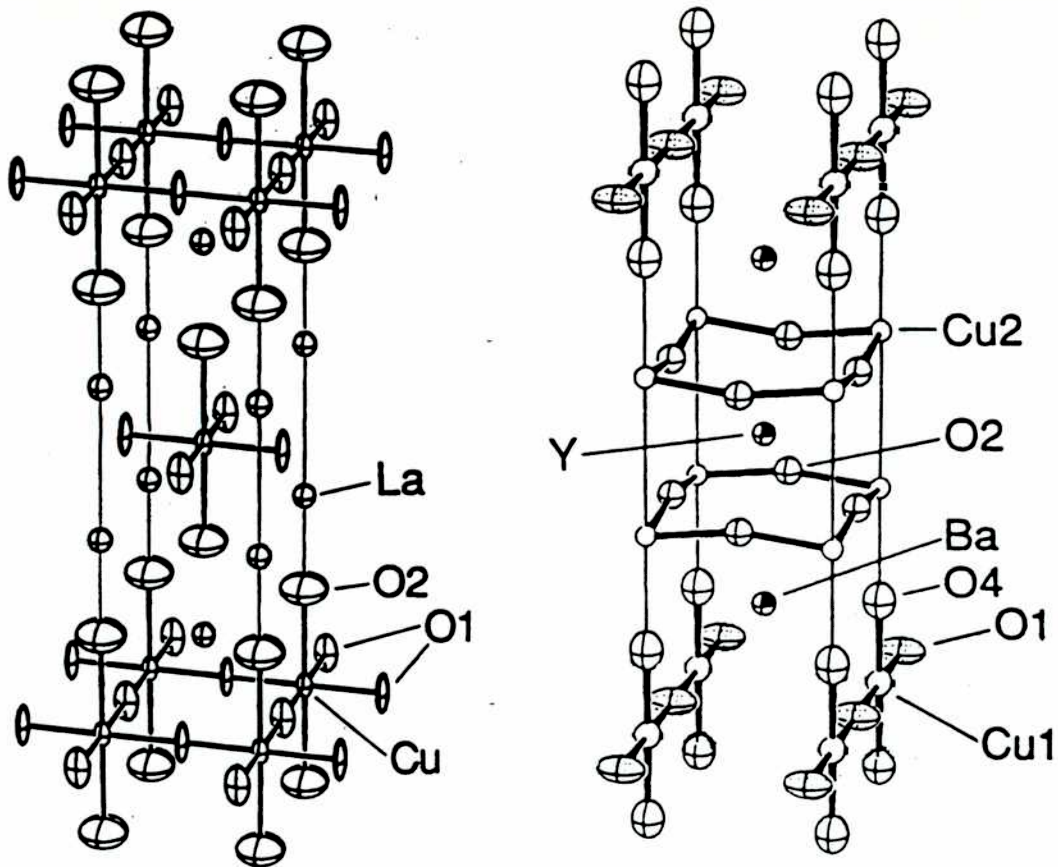


Figura 1.2: Estructura cristalina del  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  y del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , dos superconductores y casi tradicionales de alta  $T_c$

de 1987, llegar a los 90 K con el sistema luego identificado como  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [5]. Al igual que el anterior, este material se obtenía originalmente con técnicas de fabricación de cerámicos y con un proceso de recocido térmico determinado, claramente distinto de los viejos compuestos.

Una particularidad remarcable, ya desde el principio, es que ambos materiales presentaban una estructura planar de cobres y oxígenos, lo que posteriormente sería su sello demarcatorio. Sus estructuras cristalinas pueden verse en las figuras 1.2.

La excitación siguió, y en 1988 aparecieron en escena los superconductores de bismuto, con 110 K de  $T_c$ [6], sin tierras raras en su composición y con una naturaleza aún mucho más laminar que los anteriores. Luego llegaron los superconductores de talio con 125 K[7] y por unos años la carrera de los récords se estabilizó en esta marca. Sin embargo constantemente más y más compuestos eran sintetizados; reemplazando, dopando y modificando parcialmente las estructuras

anteriores. Hasta que en 1993 se pegó otro salto sustancial con el descubrimiento de los superconductores de mercurio y la obtención de una temperatura crítica de 135 K[8] a presión ambiente y de 160 K en experiencias de altas presiones[9]; llegándose a soñar casi con la temperatura ambiente<sup>1</sup>.

Esta explosión de los cupratos también rindió frutos colaterales, ya que a partir de ella casi todo material novedoso debió pasar por el examen de la superconductividad. Así, se la obtuvo en  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ [10] y cristales dopados de fullerenos [11], y aunque en estos momentos existe consenso en que pertenecen a la familia de los tradicionales BCS, poseen características muy particulares e interesantes. Otro sistema que ha hecho su aparición es un grupo de compuestos intermetálicos [12], que aparte de tener una temperatura de transición relativamente alta presentan convivencia de fases superconductoras y con propiedades magnéticas, lo cual brinda un buen campo de trabajo para estudiar su convivencia.

Una lista de los compuestos base descubiertos en estos últimos años se muestra en la tabla 1.1, junto con las temperaturas críticas más altas obtenidas dentro de cada grupo.

## 1.2 Algunas preguntas sobre los cupratos

Naturalmente tan altas temperaturas de transición hicieron dudar de la validez de la teoría BCS tradicional y un sinnúmero de reemplazantes comenzaron a aparecer; algunas modificando el *pegamento* de aquella, buscando algún otro bosón en lugar de los conocidos fonones o haciéndolos participar de una nueva manera; mientras otras, cada vez más intrépidas, intentaban cambiar de lleno con todo lo conocido. Si bien en estos años no se ha encontrado una teoría coherente y completa que explique la nueva superconductividad, el cuerpo de conocimiento teórico generado por ella ha crecido increíblemente. Sí se tiene la certeza de que los portadores de carga están apareados y que existe un *gap* de energía, como en

---

<sup>1</sup>Se han presentado casos con transiciones a muy altas temperaturas, que luego pierden la propiedad en muy poco tiempo. Se supone que trata de estados metaestables de algunos materiales. Paul Chu los ha llamado USO: *unidentified superconductors objects*, objetos superconductores no identificados.

Tabla 1.1: Principales compuestos superconductores de alta temperatura crítica ( $n$  es el número de planos de  $\text{CuO}_2$ )

Fórmula	$T_c$	$n$	Notación usual
$(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_4$	38	1	214
$(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{CaCu}_2\text{O}_6$	60	2	—
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$	0-80	1	Tl-2201
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$	108	2	Tl-2212
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	125	3	Tl-2223
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$	0-20	1	Bi-2201
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	85	2	Bi-2212
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	110	3	Bi-2223
$(\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x)\text{CuO}_4$	30	1	T'
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	92	2	Y123
$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	80	2	Y124
$\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14}$	40	2	Y247
$\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$	0-50	1	Tl-1201
$\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$	80	2	Tl-1212
$\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$	110	3	Tl-1223
$\text{TlBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{11}$	122	4	Tl-1234
$\text{HgBa}_2\text{CuO}_6$	94	1	Hg-1201
$\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	125	2	Hg-1212
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	135	3	Hg-1223
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12}$	122	4	Hg-1234
$\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$	40	1	$n = \infty$
$(\text{Nd, Ce, Sr})\text{CuO}_4$	30	1	T*

los anteriores, pero que varía entre  $3.5 k_B T_c$  y  $8 k_B T_c$  en lugar de los  $3.54 k_B T_c$  predichos por BCS. Pero no terminan de entenderse incógnitas muy profundas, como la que se refiere a la pequeña longitud del par superconductor, de unos 20 Å frente a tamaños del orden del micrón para los anteriores, o el comportamiento no preciso del efecto isotópico, con grandes variaciones no sólo entre un material y otro, sino también y en forma más extraña, en un mismo material al ir variando suavemente su dopaje.

Un debate muy intenso en la investigación de los últimos años es acerca del tipo de parámetro de orden de la fase superconductor, lo que tiene una relación directa con el mecanismo mismo de la superconductividad. La teoría BCS tradicional predice uno de tipo  $s$ , con un *gap* de energías isotropo en el espacio de momentos, pero en los últimos tiempos la afirmación de que esto pueda extenderse los nuevos compuestos está envuelta en serias dudas. No es claro si la información experimental obtenida por distintas técnicas puede mantenerla o inclinarse decididamente por otro con diferente simetría. Entre las nuevas propuestas aparecen mencionadas algunas del tipo  $s$  anisotrópico, sin cambio de signo pero no constante, con alguna simetría tipo  $d$ , no constante y con cambio de signo, o de tipo mezcla como  $s + id$  (el cambio o no de signo es muy importante en junturas y fenómenos con efecto túnel). Se pueden encontrar experiencias que parecen favorecer a una u otra situación y algunas que oscilan entre ellas al hacerse con mayor detalle y precisión. Si bien en el momento de escribir estas líneas hay una cierta tendencia a pensar que el parámetro de orden sería tipo  $d_{x^2-y^2}$ , o sea con nodos en la diagonal del espacio de los momentos, no está dicha con seguridad la última palabra, fundamentalmente cuando no están claras las predicciones de las distintas teorías y muchos menos aún cuáles serían las más adecuadas para lograrlo. Sin duda será uno de los principales temas de discusión en los próximos años. Una reciente revisión sobre el tema puede encontrarse en la referencia [13].

Igualmente, a pesar de esta falta de comprensión teórica y si bien se ha enfriado un poco el exceso de optimismo inicial, estos valores de temperatura crítica están abriendo el camino hacia las primeras aplicaciones, ya que están dentro del rango de temperaturas manejables del nitrógeno líquido. Así se están empezando

a leer artículos sobre sus usos en tomógrafos y sensores. Hay un campo de investigación aplicada muy interesante intentando superar varios problemas tecnológicos como su fragilidad, los inconvenientes para realizar cables y cómo hacer para conseguir que las corrientes críticas sean de magnitudes utilizables. Este último punto también está ligado a un tema de investigación básica importante como es el no del todo comprendido diagrama de fases del estado de vórtices.

Sin embargo no sólo en el campo de la nueva superconductividad se dan los grandes interrogantes, es quizás al respecto de sus propiedades como materiales normales, previos a la transición, donde la comprensión de sus propiedades presenta las mayores dudas. Así, una lista no extensiva nos dice que: i) la resistividad en función de la temperatura es lineal en un rango extremadamente ancho de estas, sin aparecer la curvatura debida al efecto fonones, ii) presentan un inusual comportamiento de la relajación nuclear y iii) muchos de ellos tienen un diagrama de fases sumamente complicado (fig. 1.3), muy dependiente del dopaje y con llamativa proximidad entre sectores antiferromagnéticos y superconductores. A partir de esta última observación es que han aparecido algunas teorías muy prometedoras, como la que propone a las fluctuaciones de *spin* como responsables del fenómeno, aunque aún deben ser más trabajada para poder explorar completamente sus predicciones[14].

Dos líneas de pensamiento parecen tener incumbencia en este campo y si bien existe el acuerdo de que una buena mezcla de ellas será necesaria para la comprensión total del fenómeno, no existe coincidencia sobre la importancia relativa de cada una, sobre cuál tomar como punto de partida para tender el puente hacia la otra. Por un lado está la teoría de bandas usual, representada en su más frecuente expresión por cálculos que se basan en la teoría funcional de la densidad, que lleva sumados infinidad de éxitos en su aplicación a diversos tipos de materiales. Por el otro la cercanía con fases antiferromagnéticas mencionada, y por lo tanto la presencia de correlaciones electrónicas importantes, ha llevado a la aplicación de varios tipos de hamiltonianos modelo, como el t-J y similares, con parámetros ajustados *ad hoc* y la aplicación de métodos de problemas de muchos cuerpos para resolverlos. El puente entre ambas por ahora está muy difuso y no



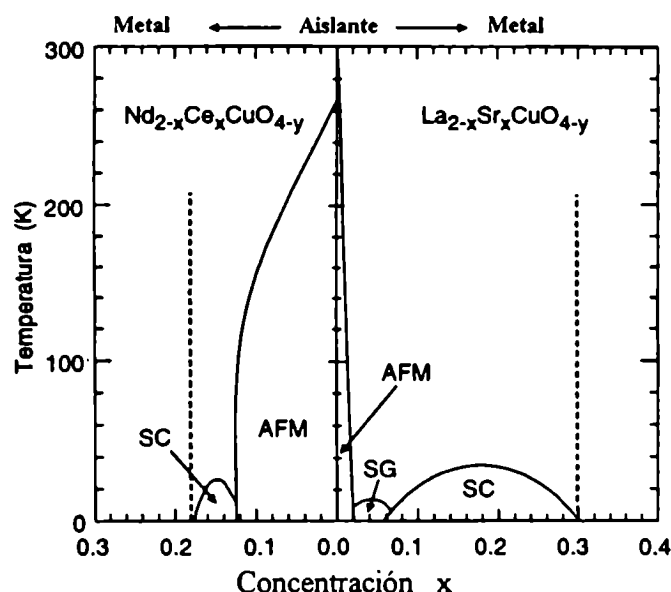


Figura 1.3: Diagrama de fases para el  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  y  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  en un gráfico de temperatura en función del dopaje. El primero es dopable con huecos y el segundo con electrones. AFM indica fase antiferromagnética, SG vidrio de spin y SC superconductor.

explicitado firmemente. La pregunta pendiente es acerca de cuáles serán los componentes mínimos para poder explicar las propiedades de estos nuevos materiales y poder así atacar su superconductividad, cuáles serán los elementos fundamentales necesarios para después poder construir una teoría específica tomándolos como base. De allí que se torna vital conocer lo mejor posible las propiedades electrónicas fundamentales de los sistemas en el estado normal.

## 1.3 Fundamentos de la estructura electrónica de los cupratos

### 1.3.1 Análisis por orbitales moleculares

Con el objeto de estudiar los fundamentos de la estructura electrónica de los cupratos comencemos por detectar cuáles son los orbitales necesarios para la descripción de los fenómenos de conducción, aquellos más cercanos al nivel de Fermi.

Como vimos, todos estos nuevos superconductores presentan, más allá de sus diferencias particulares, uno o varios planos de cobre-oxígeno en su estructura. Sin embargo no todos ellos son del mismo tipo. En algunos, los más sencillos, el cobre tiene una coordinación cuadrada simple y generalmente pueden ser dopados de tal modo que los portadores de carga sean electrones. En otros, usualmente los de más alta temperatura crítica, existen además oxígenos fuera del plano sobre los átomos del metal, llamados apicales, que le dan al cobre coordinación piramidal como en el caso del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  u octaédrica como en el del  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ; aquí los portadores serán generalmente huecos. Una diferencia adicional entre algunos compuestos es la existencia de un corrugado de los planos, que puede llegar a ser de décimas de Å.

Un repaso a todos los materiales nos dice que en general las distancias entre el átomo de cobre y el oxígeno del plano son bastante similares, ubicadas entre 1.89 y 1.94 Å, mientras que una dispersión mayor hay entre las distancias del metal y el oxígeno apical, con valores extremos de 2.24 Å en  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  y 2.82 Å en  $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$  (hay algunos autores que proponen una correlación entre estas distancias y las temperaturas críticas, aunque sin un modelo microscópico específico que los avale). Estas distancias nos sugieren que en una primera aproximación, casi fenomenológica, se podrá considerar sólo un arreglo cuadrado de oxígenos alrededor del átomo de cobre, dejando para un estudio posterior, con métodos más precisos y para cada material, la inclusión de los apicales.

El cobre atómico tiene una configuración electrónica de la forma  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ , con el electrón 4s muy poco ligado y fácilmente cedible; mientras que la del oxígeno es  $[\text{He}]2s^22p^4$ . El campo cristalino, producto de la diferente coordinación en que puede encontrarse el cobre, da una partición de los 5 orbitales  $d$ , de tal forma que ubica en una energía relativamente más alta al  $d_{x^2-y^2}$  (fig.1.4), mientras que las energías de referencia de los orbitales  $2p$  de los oxígenos estarán a unos 2-3 eV por debajo de aquel. Teniendo en cuenta las distancias involucradas existirá un buen grado de covalencia entre ambos, por lo que parece razonable comenzar haciendo un modelo que sólo considere los orbitales con mayor solape entre sí, justamente el  $d_{x^2-y^2}$  mencionado y los  $p$  de los oxígenos que apunten hacia aquel,

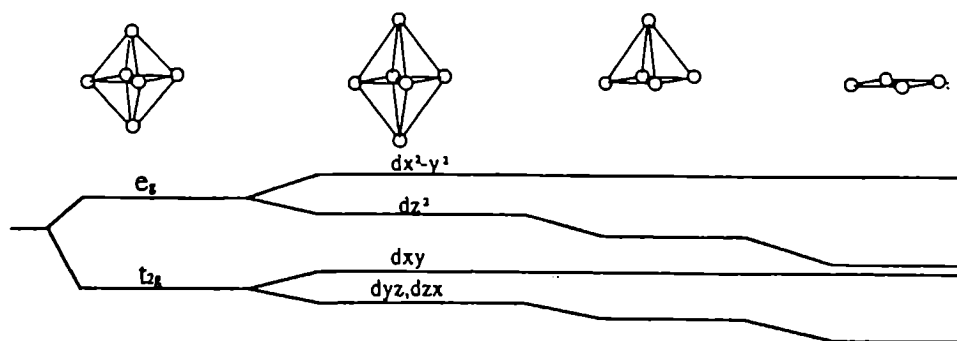


Figura 1.4: Efecto del campo cristalino sobre la energía de referencia de los orbitales del cobre.

tomando a los restantes orbitales de estos átomos como casi totalmente llenos. Un esquema de esta unión se muestra en la figura 1.5.

Estas consideraciones simples nos brindan una asignación de cargas químicas de  $O^{-2}$  y  $Cu^{+2}$ , y por lo tanto un plano del tipo  $(CuO_2)^{-2}$ ; teniendo las restantes capas del material la misión de ser un reservorio, aunque sea parcial, de cargas. Esta asignación de cargas formales da lugar a una discusión bastante más complicada y que merece un detalle mayor que el que dispondremos aquí, como por ejemplo se realizó en la referencia [15].

### 1.3.2 Modelos simplificados de estructura de bandas

A partir de esta configuración mínima de orbitales, el siguiente paso es extender el modelo a un sistema periódico, tomando el hamiltoniano más simple y obteniendo una primera aproximación a las bandas de energía del plano  $CuO_2$ . El más sencillo, que mantiene todos los elementos necesarios y que posteriormente dió para un intenso desarrollo en el cual se basan muchos cálculos del tipo de electrones correlacionados, es el hamiltoniano de tres bandas [16]. En él se parte de una base de enlaces fuertes [17] con un sólo orbital por sitio, como antes en los de cobre el  $d_{x^2-y^2}$  y en los de oxígenos un orbital  $p$  que apunte hacia aquellos,

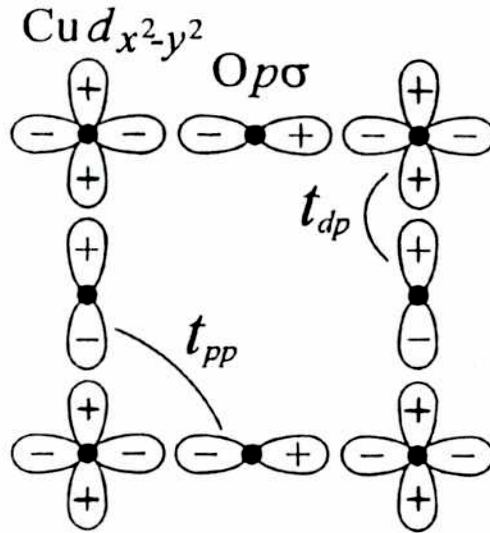


Figura 1.5: Esquema de la unión  $pd\sigma$  del plano Cu-O.

con energías  $\varepsilon_d$  y  $\varepsilon_p$  respectivamente. En el caso más simple la interacción se toma sólo a primeros vecinos ( $t_{dp}$ ), cercana a 1-1.5 eV; la estructura de bandas resultante es la que se muestra en la figura 1.6, acompañada por su correspondiente densidad de estados, para una particular elección de los parámetros. Con las consideraciones anteriores sólo nos interesará la banda superior, antiligante, ya que las otras dos, ligante y no ligante, estarán completamente llenas. Como vemos la densidad de estados presenta una singularidad logarítmica, de van Hove, producto de las bandas con pendiente nula en la posición del punto X. Si asumimos que esta banda está a medio llenar, el nivel de Fermi se encontrará justo sobre la singularidad y nos demarcará una superficie de Fermi cuadrada, muy simple, como la indicada en 1.6 c).

Debemos notar que si el llenado de la banda superior fuese mayor a 1 electrón (recordar que una banda puede tener a lo sumo dos electrones por celda), producto de un eventual dopaje, los portadores se comportarían como huecos, con una superficie de Fermi cerrada alrededor del punto  $\bar{M}$  del espacio recíproco; mientras que si fuese menor lo harán como electrones y la superficie de Fermi se cerrará alrededor de  $\Gamma$ .

Avanzando un poco más en el modelo y asumiendo alguna interacción entre los oxígenos ( $t_{pp}$ ), cosa muy plausible ya que la distancia O-O típica es de unos

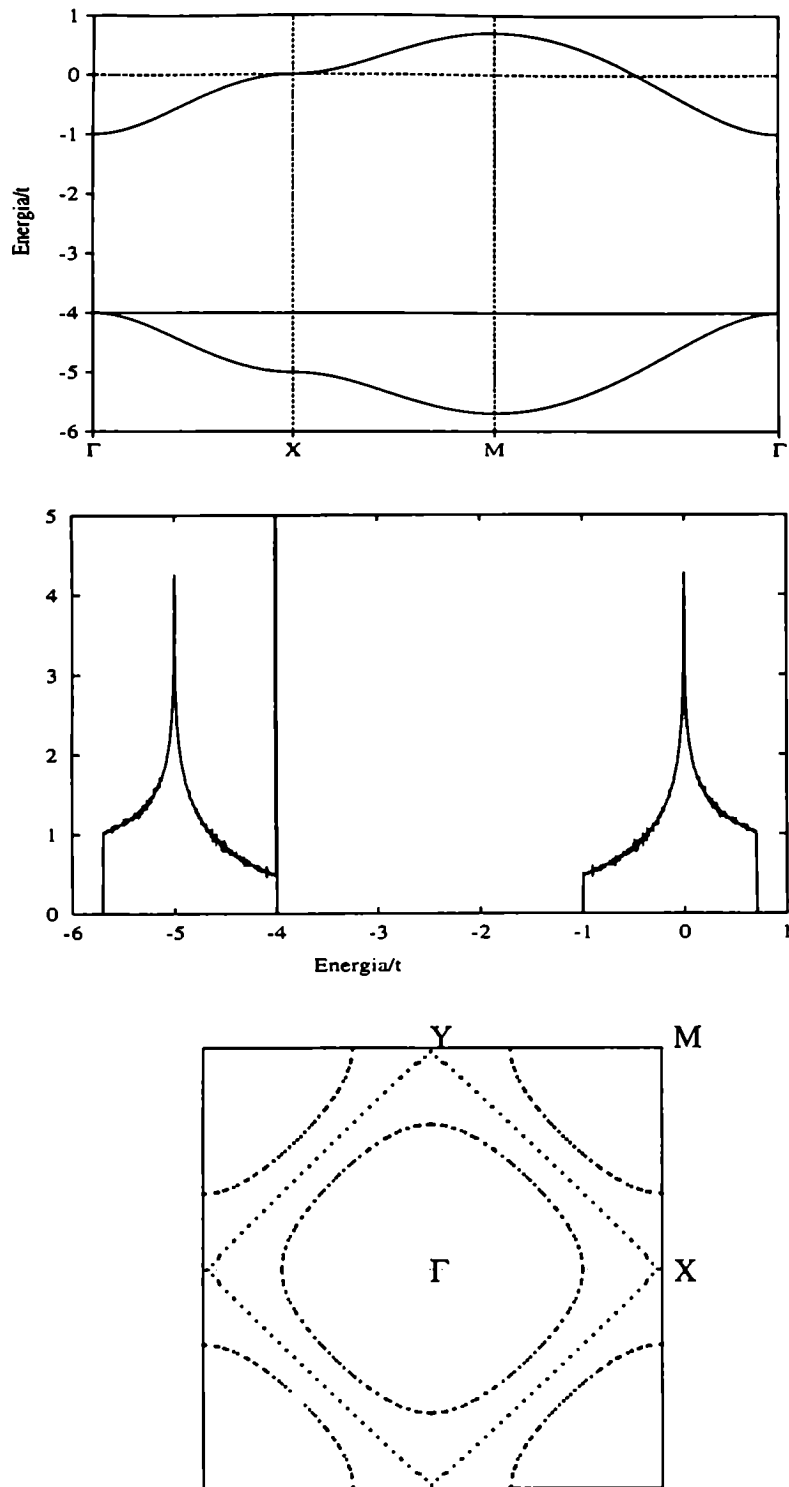


Figura 1.6: a) Estructura de bandas para el modelo de tres bandas, con  $(\epsilon_d - \epsilon_p)/t_{dp} = 3$ . b) Densidad de estados correspondiente. c) Superficie de Fermi para el mismo caso considerando llenados entre 0.6 y 1.4. Las direcciones en las cuales se trazaron las bandas se marcan en el gráfico de la superficie de Fermi.

2.72 Å, algo menor al diámetro iónico de los mismos, del orden de los 2.8 Å; la estructura de bandas se modifica convirtiéndose en la mostrada en 1.7. Como vemos el cambio induce una modificación en la densidad de estados, saliéndose la singularidad de van Hove del nivel de Fermi. Quizás su consecuencia más visible sea el cambio en la superficie de Fermi, que va variando su forma a medida que la interacción entre oxígenos crece, como se muestra en la fig.1.7 c). Esto es de gran importancia, ya que es posible observarla en forma directa con las experiencias de fotoemisión y sirve como un control casi inmediato sobre cualquier teoría de estructura electrónica de estos materiales, además como veremos más adelante la existencia o no de este  $t_{pp}$  resultará en algunas consecuencias importantes en las propiedades del material.

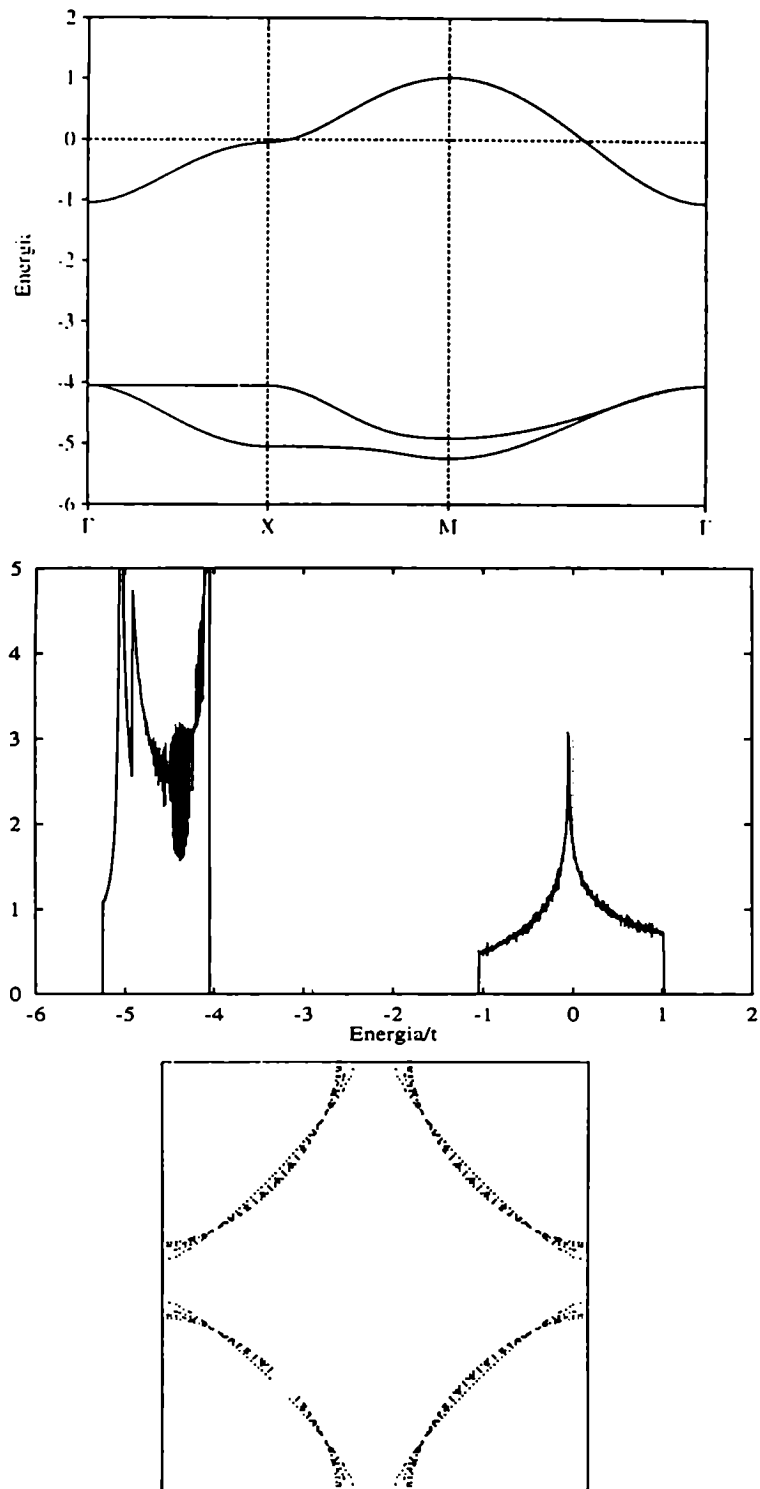


Figura 1.7: Estructura electrónica para el modelo de tres bandas, similar a la mostrada en la figura anterior pero con  $t_{pp}/t_{dp} = 0.3$ . a) Bandas y b) densidad de estados. En c) se muestran las superficies de Fermi para valores crecientes de  $t_{pp}/t_{dp}$  entre 0.2 y 0.8.

### 1.3.3 Susceptibilidad electrónica

Este modelo de bandas tan simple presenta ya detalles particulares muy interesantes y que llamaron la atención desde un principio. Supongamos que estamos en el caso de banda medio llena del modelo más sencillo, sin considerar la interacción entre oxígenos, y por lo tanto con la energía de Fermi en la singularidad de van Hove. Al obtener una superficie de Fermi cuadrada, habrá grandes regiones de la misma paralelas y que pueden ser conectadas por transiciones de energía pequeña, pero con el impulso necesario. Se llama a esto *nesting*<sup>2</sup> perfecto de las bandas.

La importancia de este *nesting* es que da la posibilidad de que se produzcan en el sistema ondas de densidad de carga o de densidad de *spin*. En el primer caso usualmente provocará la apertura de un *gap* de energías en el nivel de Fermi, bajando la energía del sistema electrónico completo y haciendo que el material se comporte como un aislante de *gap* pequeño más que como un metal. En general se producirán además distorsiones estructurales, conduciendo a transiciones de fases incommensuradas cuya periodicidad estará relacionada con  $k_F$  y no con el parámetro de red.

La alteración de esta superficie de Fermi por la acción de segundos vecinos que modifique este *nesting* perfecto será por lo tanto de vital importancia, permitiendo que subsista la singularidad en la densidad de estados aún en el estado metálico.

La forma de cuantificar esta propiedad es a través del cálculo de la susceptibilidad electrónica  $\xi(\vec{Q}) = \sum_k \delta(\epsilon_{\vec{k}}) \delta(\epsilon_{\vec{k}+\vec{Q}})$ , que estará relacionada con la susceptibilidad generalizada  $\chi(\vec{Q}, \omega)$  por

$$\xi(\vec{Q}) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left( \frac{\text{Im} \chi(\vec{Q}, \omega)}{\omega} \right)$$

Esta función  $\xi(\vec{Q})$  tendrá picos importantes cuando ligue grandes regiones de la superficie de Fermi o regiones con densidades de estados grandes.

---

<sup>2</sup>Usaré la palabra inglesa *nesting* para describir esta propiedad ya que es la manera que usualmente se utiliza en la literatura y no he visto artículos en español donde esté traducida para poder seguir alguna nomenclatura. Textualmente significa *anidado* o *anidamiento*.



Sin embargo no es el único lugar donde el estudio de la susceptibilidad electrónica es importante.

En la teoría convencional de interacción electrón-fonón, la ‘regla de oro’ de Fermi da para el ancho de línea del fonón  $\nu_Q$  :

$$\gamma_Q = \pi \sum_k |M_{k,k+Q}|^2 [f(\epsilon_k) - f(\epsilon_k + \omega_Q)] \delta(\omega_Q - \epsilon_{k+Q} + \epsilon_k) ; \quad (1.1)$$

donde la notación  $Q$  incluye el vector de onda  $\bar{Q}$  y un índice de modo,  $M_{k,k+Q}$  es el elemento de matriz de scattering de un estado electrónico  $k$  de energía  $\epsilon_k$  a un estado  $k + Q$  de energía  $\epsilon_{k+Q}$  vía un fonón de impulso  $Q$  y  $f(\epsilon_k)$  es el factor de Fermi.  $\epsilon_k$  se medirá con respecto al nivel de Fermi y de la misma manera el símbolo  $k$  contiene el vector de onda  $\bar{k}$  y los índices de banda y spin. A temperaturas bajas comparadas a la frecuencia del fonón  $\omega_Q$ , el factor de Fermi restringe la integración en  $\bar{k}$  a una pequeña región alrededor del nivel de Fermi, de ancho  $\omega_Q$ , de tal modo que resulta una buena aproximación reemplazar la diferencia de factores de Fermi por  $\omega_Q \delta(\epsilon_k)$  y omitir  $\omega_Q$  del término  $\delta(\omega_Q - \epsilon_{k+Q} + \epsilon_k)$ . La ecuación 1.1 se transformará entonces en:

$$\frac{\gamma_Q}{\omega_Q} = \pi \sum_k |M_{k,k+Q}|^2 \delta(\epsilon_k) \delta(\epsilon_{k+Q}) \quad (1.2)$$

Tomando como primera aproximación un elemento de matriz promedio y sacándolo fuera de la suma quedará  $\gamma_Q$  proporcional a la susceptibilidad electrónica generalizada. La constante de acoplamiento electrón-fonón  $\lambda$  se puede expresar como la suma sobre constantes de acoplamiento parciales,  $\lambda_Q \equiv [\pi N(E_F)]^{-1} \gamma_Q / \omega_Q^2$ , para cada modo fonónico, donde  $N(E_F)$  es la densidad de estados en el nivel de Fermi.

El objetivo en este caso será ver para qué valores de  $Q$  la función  $\xi$  presenta picos, lo que nos dirá cuáles son los fonones más importantes ya que tendrán una transición factible.

Como vemos esta propiedad es puramente electrónica, obtenible a partir de los cálculos de bandas y luego trasladable a la teoría respectiva.

En las figuras 1.8 y 1.9 damos la forma de las susceptibilidades para los casos donde  $t_{pp}$  sea 0 y distinto de él. Como vemos en el primer caso tendremos sólo

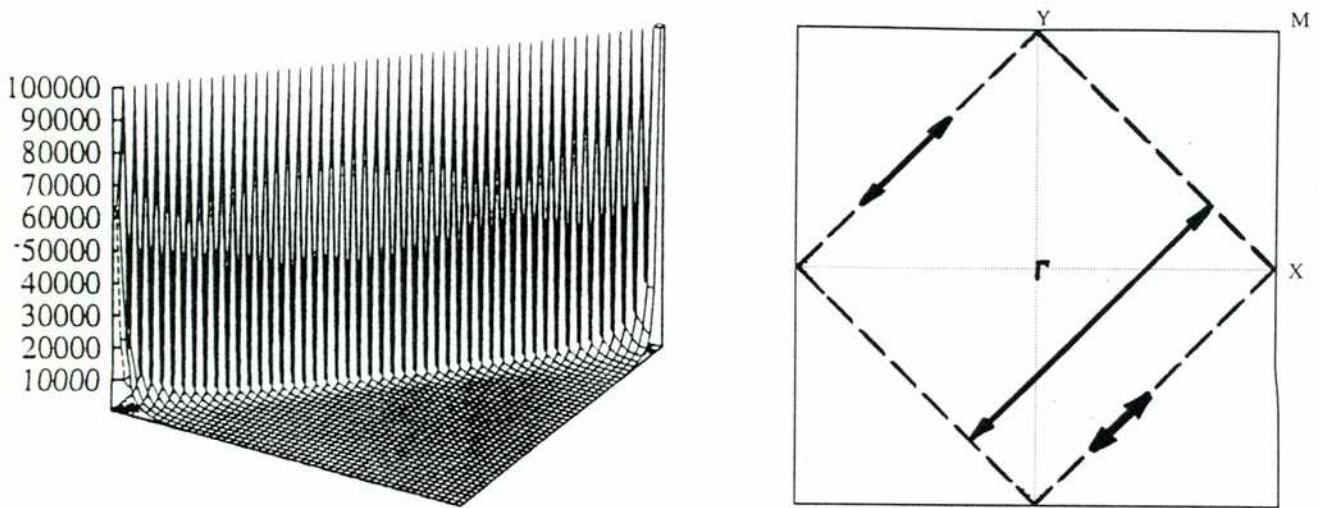


Figura 1.8: Susceptibilidad electrónica para el modelo de tres bandas, con  $t_{pp} = 0$ . En la superficie de Fermi que acompaña se muestran algunos vectores que la producen.

divergencias todo a lo largo de la línea (1,1) ya que tendremos todas las transiciones posibles que se marcan en la figura de la superficie de Fermi. Algo más particular sucede cuando  $t_{pp}$  tenga algún valor más o menos importante, la superficie de Fermi se deformará de tal modo que sólo sobrevivan algunas transiciones posibles, como las marcadas. Particularmente importantes son las debidas a  $\vec{Q}_0$  y  $\vec{Q}_1$ , la primera remanente del caso anterior, producto de la singularidad de van Hove y conmensurada con la red, la segunda uniendo las regiones de Fermi nuevas e inconmensurada con aquella.

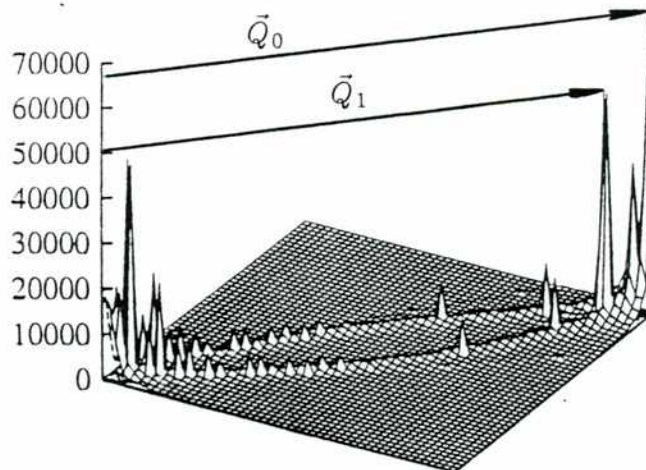


Figura 1.9: Susceptibilidad electrónica para el modelo de tres bandas, con  $t_{pp} \neq 0$ , señalando algunos vectores interesantes.

## Capítulo 2

# Cálculos de primeros principios y teoría funcional de la densidad

### 2.1 Cálculos de primeros principios

El estudio teórico de las propiedades de los sólidos ha tenido durante los últimos años una evolución notable. Tendiendo un puente entre la física, la química cuántica y la ciencia de materiales, la utilización de los métodos *ab initio*, o de primeros principios, ha permitido no sólo la comprensión de un número muy importante de fenómenos sino también, lo que es más valioso, su predicción. Debiendo su nombre a que están basados en una teoría general y de bases firmes y no utilizan parámetros dependientes del caso particular bajo estudio (salvo los elementales datos atómicos), pueden ser aplicados al estudio de una vastísima cantidad de sistemas y propiedades. Así se han calculado con ellos estabilidades de estructuras, constantes de red, frecuencias fonónicas, bandas de energía electrónicas, transiciones de fases estructurales, comportamientos con presión, energías de cohesión, propiedades ópticas y casi toda otra magnitud medible. En el campo de las predicciones están abriendo la posibilidad real de hacer una verdadera ingeniería microscópica de materiales, sugiriendo tanto la existencia de nuevas estructuras en condiciones extremas no experimentadas como planteando el diseño de nuevos materiales con características particulares. Algunos ejemplos de esto pueden ser las fases del silicio a altas presiones, luego comprobada, o la eventual existencia de materiales de dureza similar al diamante, en

experimentación. Incluso han comenzado a hacer su avance hacia otras áreas de grandísimo interés, como algunos problemas de biología molecular que ya comienzan a estar dentro de su rango de incumbencia.

Todos estos desarrollos se han visto beneficiados, sin lugar a dudas, con el incremento de los medios computacionales disponibles que ha permitido atacar problemas cada vez más complejos y reales.

La justificación formal de muchos de los métodos que han permitido este avance proviene de dos teoremas debidos a Hohenberg y Kohn [18], y a su posterior implementación desarrollada por Kohn y Sham [19]. Describiremos a continuación los principales conceptos involucrados en su comprensión y utilización, remitiendo al lector a excelentes trabajos de revisión [20] y libros de textos avanzados [21] para un análisis más profundo; podrá encontrar allí el formalismo con todo detalle y un resumen de sus resultados en numerosos ejemplos, aunque el último punto quizás esté mejor representado echando una mirada a las revistas especializadas del tema, donde se los podrá encontrar aplicados a todo tipo de situaciones.

## 2.2 Teoría funcional de la densidad

El cálculo de las propiedades de los sólidos implica resolver un problema cuántico de muchos cuerpos, cuyo hamiltoniano deberá considerar los términos de energía cinética de todas las partículas del material junto con todas sus energías de interacción. La existencia de dos escalas de tiempo bien distintas, una asociada con los núcleos atómicos y otra con la nube electrónica, permite que el problema sea en cierta forma separable; en general es suficiente con un tratamiento clásico para los primeros dejando el más exacto, cuántico, para los segundos.

Con esto, la parte relacionada con los electrones será de la forma :

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \int \rho(\vec{r}) V_{ion}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}) v(\vec{r} - \vec{r}') \rho(\vec{r}') d\vec{r}' d\vec{r}$$

donde el primer término es su energía cinética, el segundo la interacción con el conjunto de los iones de la red, vía el potencial  $V_{ion}(\vec{r})$ , y el tercero el término de

Hartree que da cuenta de la interacción de Coulomb entre electrones.  $\rho(\vec{r})$  es el operador de densidad electrónica.

Hohenberg y Kohn, en sus celebrados teoremas, establecieron primero que la energía total del estado fundamental de un sistema de electrones interactuantes en un potencial externo (para nuestros propósitos el potencial de Coulomb debido a los iones del sólido) es una funcional de la densidad electrónica y puede ser escrita como

$$E[\rho] = \int d\vec{r} V(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + F[\rho] ,$$

donde  $F[\rho]$  es una funcional universal (pero desconocida) que depende sólo de la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$  y no del potencial  $V(\vec{r})$ . Y luego que la densidad del estado fundamental es, justamente, la que minimiza esta funcional energía.

Mientras que los teoremas de Hohenberg y Kohn no dan ninguna guía para escribir la funcional energía, es común hacerlo de la forma:

$$E[\rho] = T_o[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ion}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}) v(\vec{r} - \vec{r}') \rho(\vec{r}') d\vec{r}' d\vec{r} + E_{xc}[\rho] ;$$

poniendo en  $T_o[\rho]$  sólo la energía cinética del sistema (ficticio) de electrones no interactuantes con la misma densidad  $\rho(r)$ . El último término,  $E_{xc}[\rho]$ , es la energía de intercambio y correlación, y está formalmente definida por esta ecuación como la diferencia entre ella y la energía total exacta; incluye tanto el requerimiento cuántico de que la función de onda sea antisimétrica (intercambio) como la correlación inter-electrónica, una parte de la cual es la energía cinética del sistema interactuante no incluida en  $T_o$ .

Suponiendo que todos estos elementos puedan ser calculados, la energía total y la densidad electrónica del estado fundamental se hallarán, entonces, encontrando el mínimo de esta expresión.

La forma más usual de hacerlo es vía el uso del formalismo desarrollado por Kohn y Sham [19]. En él el problema de muchos cuerpos se reduce, formal y exactamente, al cálculo de un conjunto de ecuaciones de una partícula actuando bajo un potencial efectivo  $V_{ef}$ , que deben ser resueltas autoconsistentemente y

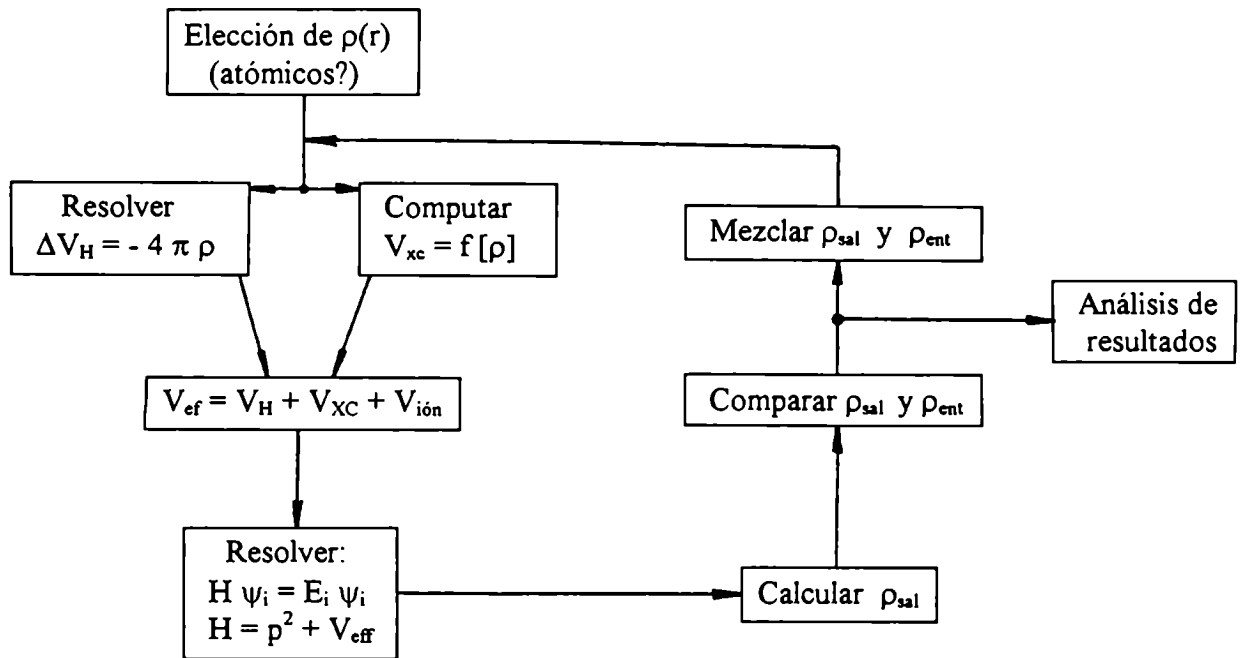


Figura 2.1: Esquema de convergencia de un cálculo autoconsistente de funcional de la densidad.

escribiendo la densidad electrónica como  $\rho(\vec{r}) = \sum_i^{\text{occ}} |\psi_i(\vec{r})|^2$  y expresando  $v_{xc} = \delta E_{xc}[\rho] / \delta \rho(\vec{r})$ .

Un esquema del proceso computacional que se debe implementar para resolverla se resume en la gráfica 2.1.

En sólidos, el teorema de Bloch provee una mayor simplificación, ya que la densidad de cargas tendrá la periodicidad de la red y por lo tanto también las funciones de onda. Esto permitirá armar funciones de Bloch que, para diferentes momentos, estarán acopladas sólo a través del cálculo del potencial dependiente de la densidad pudiéndose resolver las ecuaciones independientemente para cada uno de los puntos de una grilla en el sector irreducible de la primera zona de Brillouin (esto no es posible para cálculos tipo Hartree-Fock), y cada una de ellas a su vez usadas para construir la densidad total.

Se debe remarcar que dentro de esta teoría funcional de la densidad los autovalores,  $E_i$ , y los autovectores,  $\psi_i(\vec{r})$ , no tienen un significado físico exacto. Específicamente, ellos son las verdaderas energías de excitación y funciones de onda del problema de un electrón que se encuentra en un potencial externo  $V_{ef}$  y que tiene la misma densidad electrónica que el material real interactuante. Este sistema por supuesto no tiene contraparte real, sólo su energía total y al-

Específicamente, ellos son las verdaderas energías de excitación y funciones de onda del problema de *un* electrón que se encuentra en un potencial externo  $V_{ef}$  y que tiene la misma densidad electrónica que el material real interactuante. Este sistema por supuesto no tiene contraparte real, sólo su energía total y algunas propiedades globales como la energía de Fermi. Sin embargo la necesidad de tener una mayor comprensión de resultados experimentales ha llevado a preguntarse por alguna interpretación, obtenida por una conexión indirecta con las excitaciones.

Cuando existen cuasi-partículas bien definidas, o sea con un ancho mucho menor que su energía, ellas están correctamente descriptas por el problema no hermítico

$$(p^2/2m)\psi_i(\vec{r}, E_i) + \int \Sigma(\vec{r}, \vec{r}', E_i)\psi_i(\vec{r}', E_i) = E_i\psi_i(\vec{r})$$

el cual tiene una semejanza sólo formal con la ecuación de autovalores de Kohn-Sham. El potencial efectivo, hermítico y local, es reemplazado por el operador autoenergía,  $\Sigma$ , no local, complejo y dependiente de la energía. Hay una gran experiencia acumulada en muchísimos materiales, básicamente por datos de fotoemisión, donde los autovalores de Kohn-Sham muestran una similitud con las excitaciones de partícula independiente en la región de las bandas de valencia. En tales casos debemos concluir que la autoenergía está bien representada por este potencial efectivo. Similarmente cuando estas excitaciones no están bien determinadas por los valores calculados, sólo podemos concluir que la no localidad o dependencia con la energía es necesaria para comprender las excitaciones y se convierte en un tema de estudio entender el porqué.

## 2.3 Aproximación de la densidad local

Hasta aquí el problema ha sido tratado en forma exacta, pero hay aún un término desconocido en las ecuaciones de Kohn-Sham, la energía de intercambio y correlación. Para tratarla se realizaron distintas aproximaciones, con diferentes rangos de validez.

La más usual en los últimos tiempos, acompañada por un gran éxito debido a su sencillez, excelentes resultados y gran variedad de sistemas donde es aplicable, es la llamada aproximación de la densidad local (LDA). En ella se asume que la energía de intercambio y correlación es puramente local y se expresa de la forma

$$E_{xc}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

donde  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  es la energía de intercambio y correlación por electrón de un gas de electrones interactuantes homogéneo con la misma densidad electrónica. Existen varias parametrizaciones para esta funcional realizadas usualmente como interpolaciones a límites conocidos y en general los resultados finales no dependen muy críticamente de su elección (o por lo menos en los casos que trataremos). Las más comunes son debidas a Ceperley y Adler[22], a Hedin y Lundqvist[23], a Vosko[24], etc. Su comportamiento aproximado nos lo da la expresión de Perdew y Zunger [25] a la calculada por Ceperley-Adler, poniendo

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x + \varepsilon_c$$

el término de intercambio corresponde al de un gas de electrones homogéneo no polarizado

$$\varepsilon_x(\rho) = \frac{-0.4582}{r_s}$$

y el de correlaciones viene dado por

$$\varepsilon_c = \begin{cases} 0.1423/(1 + 1.9529 \sqrt{r_s} + 0.334 r_s) & \text{si } r_s \geq 1 \\ -0.048 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116 r_s + 0.0020 r_s \ln r_s & \text{si } r_s \leq 1 \end{cases}$$

donde  $r_s = (3/4\pi\rho)^{(1/3)}$  y todas son unidades atómicas.

Los sistemas con polarización de spin también pueden ser tratados en forma similar, aunque necesitan un tratamiento adecuado de este término.

A pesar del gran éxito conseguido con esta aproximación e intentando estudiar problemas en forma más completa, se están desarrollando actualmente numerosos trabajos dirigidos a mejorar su esquema, tanto con el intento de calcular el operador autoenergía a partir de los autovalores ya obtenidos por LDA, como por perfeccionar la forma del término de intercambio y correlación. Entre los primeros



se hallan varios formalismos con uso de funciones de Green y teorías de muchos cuerpos, como la aproximación GW (GWA); mientras que entre los segundos se cuentan los que consideran correcciones a  $\epsilon_{xc}$  debidas a gradientes de la densidad electrónica (GCA) u otros efectos no locales. Sin embargo, hasta estos momentos no se ha llegado a la sencillez de cálculo y sistematización alcanzada por el uso de la aproximación de la densidad local, ya que las nuevas propuestas son en general muy complicadas y costosas computacionalmente y los resultados no muy concluyentes todavía. Sin embargo ya han permitido la explicación de algunos fenómenos que estaban pendientes, como la estructura del estado fundamental del hierro y la explicación a los errores encontrados en las *gaps* de energía en semiconductores.

## 2.4 Métodos de cálculo: el LMTO

La forma de plantear y resolver el problema de la teoría funcional de la densidad con la aproximación de la densidad local, expresado anteriormente, depende básicamente de cuáles son las funciones de onda en las que se desarrollará la densidad electrónica y en que forma se toman los potenciales. Dentro de esto hay un rango sumamente amplio, originado principalmente por el tipo de sistema a tratar, recursos de cómputo y también gustos personales.

Una primera división de estos métodos se refiere a si las funciones de onda se expanden en bases independientes de la energía, como ondas planas, orbitales atómicos, gaussianas, etc; o si se utilizan funciones de onda que dependan de ella de alguna manera, como el método celular, el de Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) o el de ondas planas aumentadas.

En los primeros, la resolución se reduce finalmente a una ecuación de autovalores, habiendo previamente expandido la función de onda en los elementos de la base. Su principal ventaja es la gran simpleza para trabajar con estos sistemas algebraicos, pero tiene el inconveniente grave de que para calcular con sumo cuidado propiedades complicadas necesitan incorporar una cantidad muy grande de funciones para tener bien descrito el problema. Uno de los más importantes es el de ondas planas, ya que en los casos resolubles presenta un manejo sumamente

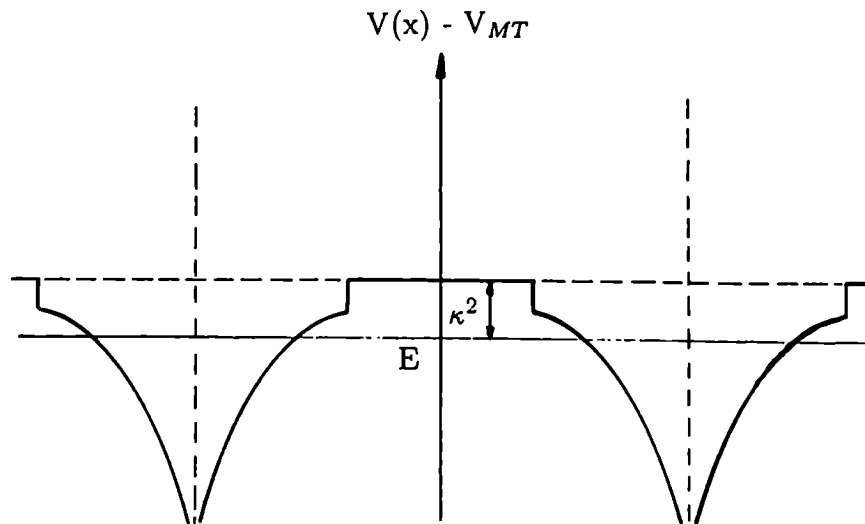


Figura 2.2: Esquema de la configuración *muffin tin*, donde se muestra el potencial y la energía cinética  $\kappa^2$ .

sencillo de todos los elementos del cálculo y de las propiedades que de él puedan obtenerse, por lo que es muy utilizada en simulaciones de dinámica molecular y cálculos de Monte Carlo junto con el uso de pseudopotenciales; sin embargo tiene el inconveniente de que, por tratar todos los sitios del espacio por igual, *gasta* mucho esfuerzo de cómputo en lugares no muy interesantes.

En los métodos con bases dependientes de la energía más usuales el espacio se particiona en dos tipos de regiones conceptualmente diferentes. Por un lado se consideran esferas centradas en los átomos u otros lugares particulares, donde el potencial puede tener una gran variación, incluida la divergencia coulombiana del núcleo atómico, y es necesario una resolución muy cuidadosa. Por el otro una zona intersticial entre ellas, donde el potencial varía suavemente, considerándose constante o cero. Se ha dado en llamar a esta configuración *muffin tin* (figura 2.2).

Dependiendo de cuales sean las funciones de onda elegidas para el desarrollo en la región intersticial estaremos hablando del método de ondas planas linealizadas y aumentadas (LAPW) [26], cuando sean ondas planas, o del de orbitales *muffin tin* linealizados (LMTO), cuando sean funciones de Hankel. Ambas son, desde el punto de vista formal, totalmente equivalentes y con resultados comparables

para sistemas correctamente convergidos.

Describiremos de una manera general el método LMTO, ya que será el que usaremos en todo nuestro trabajo, aunque remitiremos a las referencias adecuadas [27] para obtener todos los detalles del cálculo.

Supongamos, para fijar ideas, que tenemos una sola esfera y el resto del espacio vacío.

Para la configuración *muffin tin*, la solución al problema cuántico se podrá expresar como una combinación de ondas parciales, cada una de ellas, representativa de los números cuánticos  $l$  y  $m$ , dada en dos partes. Fuera de las esferas tendremos una combinación de funciones de Hankel y Bessel, soluciones de la ecuación de Helmholtz

$$\Delta\psi = -\kappa^2\psi$$

y dentro de ellas soluciones numéricas de la ecuación de Schrödinger

$$(r\cdot\varphi)'' = \left[ \frac{L(L+1)}{r^2} + V(\bar{r}) - \varepsilon \right] (r\cdot\varphi)$$

multiplicadas por los correspondientes armónicos esféricos.

O sea:

$$\varphi_{Rlm}(\varepsilon, \kappa^2, r) = Y_{lm}(r) \cdot \begin{cases} \varphi_{Rl}(\varepsilon, r) & \text{si } r \leq r_{MT} \\ h_l(\kappa^2, r) - P_{Rl}(\varepsilon, \kappa^2) j_l(\kappa^2, r) & \text{si } r \geq r_{MT} \end{cases}$$

$\varepsilon$  será la energía del sistema,  $\kappa^2 \equiv \varepsilon - V_o$  la energía cinética fuera de la esfera de radio  $r_{MT}$  y  $R$  un índice que indica la posición de la misma. La constante de integración  $P_{Rl}$  y la normalización se obtendrán por la condición de que la función de onda sea continua y con derivada continua. A este proceso de unir las soluciones dentro y fuera de las esferas se llama *ajustación* de la función de onda (figura 2.3).

En base a esto definimos los orbitales *muffin tin*<sup>1</sup> como

$$\chi_{Rlm}(\varepsilon, \kappa^2, r) = Y_{lm}(r) \cdot \begin{cases} \varphi_{Rl}(\varepsilon, r) + P_{Rl}(\varepsilon, \kappa^2) j_l(\kappa^2, r) & \text{si } r \leq r_{MT} \\ h_{lm}(\kappa^2, r) & \text{si } r \geq r_{MT} \end{cases}$$

---

<sup>1</sup>En la práctica, los orbitales *muffin tin* son un poco más complicados, ya que por diversos motivos las funciones poseen una normalización distinta y están apantalladas, pero no cambia el concepto del método.

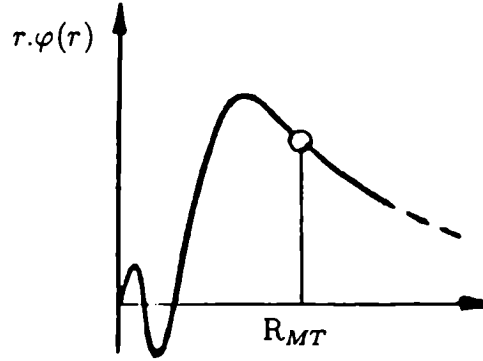


Figura 2.3: Ejemplo gráfico de la aumentación de la función de onda.

Esta función tendrá fuera de las esferas un comportamiento que sólo depende  $\kappa^2$ , pero no del potencial, la energía, o el radio  $r_{MT}$ ; mientras que dentro de ellas presentará toda la dependencia con  $\varepsilon$  y la aumentación.

Si ahora pasamos a considerar un sólido, tendremos que dentro de cada esfera penetrarán las colas de todas las demás, pudiéndose desarrollar como una combinación de funciones de Bessel centradas allí, quedando:

$$h_{lm}(\kappa^2, \vec{r} - \vec{R}) = \sum_{l'm'} S_{R'l'm',Rlm}(\kappa^2) j_{l'm'}(\kappa^2, \vec{r} - \vec{R}') ,$$

$S$  se llamará matriz de estructura y podrá ser calculada por métodos del tipo de sumas de Ewald.

La resolución del problema llevará a pedir que la suma de todas las colas de las funciones vecinas anulen al término no físico  $P_{Rl}(\varepsilon, \kappa^2) j_l(\kappa^2, r)$  del orbital *muffin tin* dentro de cada esfera, lo que deberá ser hecho para cada momento angular, conduciendo a una ecuación del tipo

$$\sum \left( P_{R'l'}(\varepsilon, \kappa^2) \delta_{R',R} \delta_{l',l} \delta_{m',m} - S_{R'l'm',Rlm}(\kappa^2) \right) c_{Rlm} = 0$$

Este conjunto de ecuaciones es el que corresponde a la solución de método KKR y sus ceros serán las energías  $\varepsilon$  requeridas, aunque por el tipo de sistema no será sencillo hallarlas.

Con el objeto de subsanar este problema se realiza una linearización de la función de onda, tomando

$$\varphi(\varepsilon, \vec{r}) \approx \varphi(\varepsilon_o, \vec{r}) + (\varepsilon - \varepsilon_o) \cdot \dot{\varphi}(\varepsilon_o, \vec{r}) + O((\varepsilon - \varepsilon_o)^2)$$

donde  $\dot{\varphi}$  es la derivada respecto de la energía y el valor de  $\varepsilon_o$  se elige en el lugar más importante de la banda, en general su centro, y puede ser ajustado autoconsistentemente durante el cálculo. Esta transformación introduce un error de orden  $(\varepsilon - \varepsilon_o)^2$  en la función de onda, que con el principio variacional se convierte en uno de  $(\varepsilon - \varepsilon_o)^4$  en las bandas de energía; pero tiene la ventaja de conducir a una base independiente de la energía, y por lo tanto a un problema de autovalores, aunque variando su referencia cada vez. En los sistemas en que este error sea aún importante se acostumbra a resolver el problema dividiéndolo en dos ventanas o paneles independientes, cada uno con orbitales con su propio valor de  $\varepsilon_o$  (en general uno para electrones de valencia y otro para electrones de *semicore*).

Se puede demostrar que, bajo ciertas condiciones de normalización,  $\varphi$  y  $\dot{\varphi}$  son ortogonales y que, pidiendo que la derivada de la función de onda respecto de la energía se anule en  $\varepsilon_o$ , la parte de las funciones de Bessel de los orbitales *muffin tin* se puede expresar en función de estas  $\dot{\varphi}$ .

De esta manera y resumiendo, los nuevos orbitales *muffin tin linearizados* serán combinaciones adecuadas (aumentadas, apantalladas y especializadas en  $\varepsilon_o$ ) de  $\varphi$  y  $\dot{\varphi}$  dentro de las esferas y funciones de Hankel fuera de ellas.

A primera vista esta base puede parecer semejante a una combinación de pseudo-funciones atómicas, sin embargo hay dos diferencias fundamentales. Una es que la base se adapta al potencial dentro de las esferas y la otra es que estas dependen, a través de la aumentación, de la posición de todos los átomos del cristal.

Para la resolución completa del problema todavía falta un paso importante y es la construcción de las matrices de potencial y solape de la ecuación de autovalores. Se puede ver que los términos de solape son fácilmente tratables a partir de la matriz de estructura visto anteriormente e integrales relativamente sencil-

las de tipo atómicas (una de las grandes ventajas del método es justamente esta separación en parte del potencial y parte estructural). Lo mismo sucede para el correspondiente potencial dentro de las esferas. Sin embargo la gran complicación se encuentra al tratar de calcular los elementos de matriz del potencial en la zona intersticial para un caso general.

Varias fueron las formas de implementarlo. La primera de ellas, y la más conocida, es la aproximación de esferas atómicas (ASA). Aquí se considera que el potencial fuera de las esferas es cero, mientras que dentro de ellas se lo promedia esféricamente. Las esferas se toman con un tamaño tal que en conjunto equivalga al de la celda unidad, lo que permite no tomar espacio intersticial, haciendo que la carga en la región de superposición se reparta de alguna manera entre los átomos intervinientes y considerando adecuados términos de corrección. Este método tiene una formulación muy simple, construyendo hamiltonianos que permiten llegar a bases localizadas, óptimo para su posterior desarrollo con otras teorías, es muy rápido y relativamente eficiente. Permite el cálculo con una base mínima, con pequeñas matrices. Sin embargo presenta algunos problemas en el sentido que necesita la incorporación de esferas vacías en sitios no atómicos para estructuras muy abiertas (diamante, por ejemplo) y en que no puede calcular correctamente distorsiones no isotropas, por ejemplo fonones y constantes elásticas. Se agrega además que algunos resultados dependen en cierta medida de la relación entre esferas y la superposición de las mismas.

Una mejora a este método son las llamadas formulaciones *full potential*. En ellas las esferas no se superponen ni se realiza la aproximación de forma esférica a los potenciales, mientras que se consideran adecuadamente y con una buena aproximación la carga y el potencial de la zona intersticial.

Existen varias maneras de conseguirlo. En la versión de Wills y Weyrich por ejemplo se hace el desarrollo del potencial intersticial en ondas planas, mientras que en las de Methfessel [28] se lo hace nuevamente en funciones de Hankel, pero diferentes de las consideradas anteriormente. La razón en este caso es que la ecuación de Poisson, necesaria para resolver la energía de interacción electrostática, es fácilmente manejable con ellas. Si llamamos  $\chi_{\nu L\alpha}$  a estas funciones

tendremos que:

$$\rho_I(\vec{r}) = \sum_{\nu l \alpha} R_{\nu L \alpha} \chi_{\nu L \alpha}(r) ,$$

donde quedarán por determinar los coeficientes  $R_{\nu L \alpha}$ . Aquí  $\nu$  marcará los sitios,  $L$  los números cuánticos  $l$  y  $m$  y  $\alpha$  el valor de  $\kappa^2$  que la caracteriza.

Tendremos entonces dos tipos de funciones completamente diferentes en esta zona. Por un lado estarán las funciones de onda  $\phi_{\nu L \alpha}(\vec{r})$ , donde en general  $l$  llega hasta 2 ó 3, según el tipo de átomo, y por el otro las del desarrollo del potencial  $\chi_{\nu L \alpha}(r)$ , donde llegará hasta 4 ó 6.

A partir de este desarrollo se podrá llegar a que el término faltante en la matriz del potencial deberá considerar una expansión del tipo

$$\phi_i^*(r) \cdot \phi_j(r) = \sum_m C_m^{ij} \chi_m(r) ,$$

donde los coeficientes  $C_m^{ij}$  deben ser ajustados simultáneamente para todo el cristal.

Este desarrollo no tiene solución exacta y se debe recurrir a algún tipo de método numérico para hacerlo.

En la forma que usaremos, también debida a Methfessel, se lo hará a través de una interpolación a los valores de densidades de cargas y a sus pendientes en las superficies de las esferas, en forma similar a lo que se hace en un método de integración de Simpson. Esta expansión debe hacerse sólo una vez para una dada estructura, siendo su implementación posterior en el proceso autoconsistente sumamente simple.

En general para dar mayor riqueza a la base se toman desarrollos en varios valores de  $\kappa^2$ , usualmente hasta 3.

Como resultado, el método es casi tan rápido como la versión ASA y aunque sigue precisando de esferas vacías, dado que para el ajuste en la zona intersticial la estructura debe ser bastante compacta (aunque menos crítico que antes), los resultados obtenidos son del mismo grado de precisión que con LAPW, pudiendo tratar cualquier tipo de materiales y permitiendo el cálculo de energías totales con precisión. Una ventaja relativa respecto a LAPW lo da el hecho de que por

trabajar con bases mucho más pequeñas, digamos unos 20 funciones de onda por átomo frente a las cientos de ondas plana necesarias en aquel, lo hace mucho más rápido y manejable con computadoras accesibles.

El método así expuesto ha sido aplicado, desde su primera implementación por Methfessel, Rodriguez y Andersen[29], calculando constantes elásticas del silicio, a una gran variedad de materiales con buen éxito. Particularmente importante en nuestro trabajo fue su utilización para realizar predicciones de estructura cristalina, superficie de Fermi, estructura electrónica, análisis de frecuencias de oscilación, interacción electrón-fonón y demás propiedades del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [30].



## Capítulo 3

# Superconductores *infinite layers*

### 3.1 Introducción

Los compuestos denominados *infinite layers* son los superconductores de alta temperatura crítica con la estructura cristalográfica más simple. Basados en la estructura  $ACuO_2$  (fig. 3.1), están formados sólo por los planos  $CuO_2$  separados por iones de Ca o Sr, con eventuales dopantes mono o trivalentes. Son por su sencillez, ideales para un estudio teórico detallado.

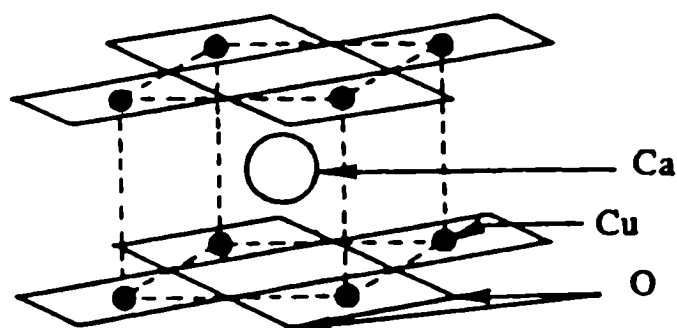


Figura 3.1: Esquema de la estructura cristalina *infinite layer*

El primer material encontrado con estas características fue el compuesto anti-ferromagnético, no superconductor,  $Ca_{0.86}Sr_{0.14}CuO_2$ , sintetizado por Siegrist et al.[31] en 1988; mientras que los primeros en tener propiedades superconductoras

fueron obtenidos, casi simultáneamente en 1991, por Takano et al.[32], Smith et al.[33] y Er et al.[34]. En su crecimiento se debieron utilizar técnicas de síntesis a muy altas presiones (25 kbar), a fin de conseguir estabilizar la estructura y permitir el dopaje con Ba, Nd o La en una base de SrCuO<sub>2</sub>. Las temperaturas críticas reportadas en estos primeros trabajos se ubicaban entre 40 y 90 K. Er et al.[35] pudieron confirmar una T<sub>c</sub> de 43 K para sus muestras de Sr<sub>(1-x)</sub>La<sub>x</sub>CuO<sub>2</sub> (x≅0,1), y concluir que era un superconductor dopado por electrones (esperable debido a la valencia +3 del La), al igual que el Nd<sub>(2-x)</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>. Posteriormente Azuma et al.[36] hallaron una T<sub>c</sub> ≅ 110 K en muestras de (Sr<sub>(1-x)</sub>Ca<sub>x</sub>)<sub>0.9</sub>CuO<sub>2</sub> (0,4 ≤ x ≤ 0,9), especulando que en este caso los portadores podían ser huecos producto de las vacancias de Ca/Sr. Un material similar fue sintetizado por Kawai et al.[37], en forma de películas delgadas, con indicios de superconductividad a temperaturas superiores a los 100 K (150-170 K). Este último resultado fue muy discutido (incluso no ha podido ser reproducido en otros laboratorios) y se los acostumbra a incluir entre los *USO*. En las experiencias con temperaturas críticas más altas (digamos, más de unos 50 K), existe la duda real sobre si la fase superconductora, muy pequeña en general, presentaba esta estructura simple o poseía planos enteros de defectos, que generen regiones donde los átomos de cobre tengan coordinación piramidal, en similitud al YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Relativo a esto, Shaked y col.[38] han reportado superconductividad en una familia de compuestos con dichas características, donde si bien la fase superconductora tampoco pudo ser determinada con todo detalle, en sus muestras sí veían fracciones importantes del tipo Sr<sub>n+1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+1+δ</sub>, con la coordinación 5 del cobre mencionada.

Muy recientemente se ha agregado otro material a la lista, es el Ca<sub>(1-x)</sub>CuO<sub>2</sub> (0.01 ≤ x ≤ 0.02), anunciado por Karpinski et al.[39] con una T<sub>c</sub> de 79 K, que presentaría la particularidad en ser el primero donde la estructura base es con Ca y no Sr.

Como mencionamos, en el proceso de fabricación se deben utilizar presiones relativamente grandes, lo que hace muy difícil de controlar la correcta estequiometría y uniformidad de las muestras; actualmente varias de las de mejor calidad son del tipo de películas delgadas, crecidas sobre sustratos variados.

Más allá de su estructura como material individual, los *infinite layer* parecen ser un elemento básico que forma parte de la mayoría de los superconductores de alta temperatura crítica con estructuras cristalográficas más complicadas: todas las familias de materiales se logran intercalando una o varias celdas de ellos a una base más o menos complicada. Por esto es muy importante conocer sus propiedades y las predicciones que sobre él pueda hacer la teoría de bandas, comparándolas al mismo tiempo con los modelos más sencillos esbozados en el capítulo 1.

En este capítulo hemos realizado un estudio detallado de la estructura electrónica de los dos materiales base, con Sr y con Ca, calculando bandas de energías, densidades de estados, contribuciones de los distintos orbitales y forma de la superficie de Fermi. Mediante cálculos de energías totales, además, hemos intentado hallar las frecuencias de vibración de fonones en el centro de zona del espacio recíproco.

## 3.2 Estructura cristalina y detalles del cálculo

Estructuralmente todos los materiales *infinite layers* encontrados son tetragonales. En el caso de los calculados aquí, el  $\text{CaCuO}_2$  y el  $\text{SrCuO}_2$ , las posiciones atómicas se tomaron de los trabajos de Takano et al. [40] y de Jorgensen et al.[41] respectivamente (para el último en realidad se midió  $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{CuO}_2$ ). Los parámetros de red son  $a = 3.849 \text{ \AA}$  y  $c = 3.160 \text{ \AA}$ , para el primero, y  $a = 3.951 \text{ \AA}$  y  $c = 3.409 \text{ \AA}$ , para el segundo. Estos materiales presentan, en general, distancias Cu-Cu en el plano un poco mayores que en los restantes superconductores.

Todos los cálculos presentados se realizaron con el método LMTO, versión *full potential* relativista, con dos paneles y una base de triple  $\kappa^2$ , fijas en -0.01, -0.5 y -2.3 Ry, para el desarrollo de las funciones de onda, y doble  $\kappa^2$ , con valores -1 y -3 Ry para el de la carga fuera de las esferas. En los cálculos de densidades de estados y nivel de Fermi se utilizó el método de los tetraedros, con 450 puntos en la zona irreducible del espacio recíproco para los cálculos de propiedades electrónicas y 147 puntos para los de energías totales. Las esferas *muffin tin* se tomaron centradas en cada átomo, más una esfera vacía colocada entre los átomos de Cu

de distintos planos a fin de lograr un mejor llenado del espacio y una correcta representación de la carga en esta región. Los radios de las esferas fueron (en unidades atómicas) de 1.85 para el Cu, 1.60 para el O, 2.97 para el Ca y 0.95 para la esfera vacía en el caso del  $\text{CaCuO}_2$ ; y de 1.95 para el Cu, 1.60 para el O, 3.20 para el Sr y 1.05 para la esfera vacía en el del  $\text{SrCuO}_2$ , resultando factores de llenado de 55% y 57% respectivamente. La base de orbitales de valencia considerados estaba formada por las funciones  $4s$ ,  $4p$  y  $3d$  del Cu;  $2s$  y  $2p$  del O;  $5s$  y  $4p$  del Sr y  $4s$  y  $4p$  del Ca; en un segundo panel (de *semicore*) se consideraron los orbitales  $3s$  y  $3p$  del cobre y  $4s$  y  $3s$  del Sr y el Ca respectivamente.

### 3.3 Estructura electrónica

El primer análisis realizado fue estructural, acerca del volumen de equilibrio predicho por nuestro método, minimizando la energía total en función de la relación  $V/V_o$  ( $V_o$  volumen experimental). En los cálculos se conservaron las proporciones entre los radios de las esferas y el volumen total, y se mantuvo la relación  $c/a$  de la estructura tetragonal observada experimentalmente. Los resultados obtenidos para el compuesto de Ca se resumen en la gráfica 3.2, que nos revelan una relación de equilibrio de  $V/V_o \simeq 0.94$ , similar valor se obtiene para el de Sr. Este pequeño error es común en los cálculos con LDA, y llevan a una subestimación del parámetro de red de cerca del 2%. El módulo de volumen encontrado fue de 157 GPa. Un tratamiento similar fue realizado por Freeman et al.[42], aunque un poco más extendido, optimizando también la relación  $c/a$ ; lo que les permitió obtener las distintas comprensibilidades anisotrópicas y concluir que el principal efecto de la presión en estos materiales es el acortamiento del eje  $c$ , dejando cada plano, y por lo tanto las distancias Cu-O, casi sin cambios.

En el resto del capítulo igualmente preferimos tomar el parámetro de red experimental.

Las bandas de energía autoconsistentes obtenidas para ambos materiales pueden verse en las figuras 3.3; mientras que en la serie 3.4 se muestran las contribuciones de los orbitales más importantes a las mismas en las cercanías del nivel de Fermi (sólo para el  $\text{CaCuO}_2$ ). En general nuestros resultados coinciden muy bien con

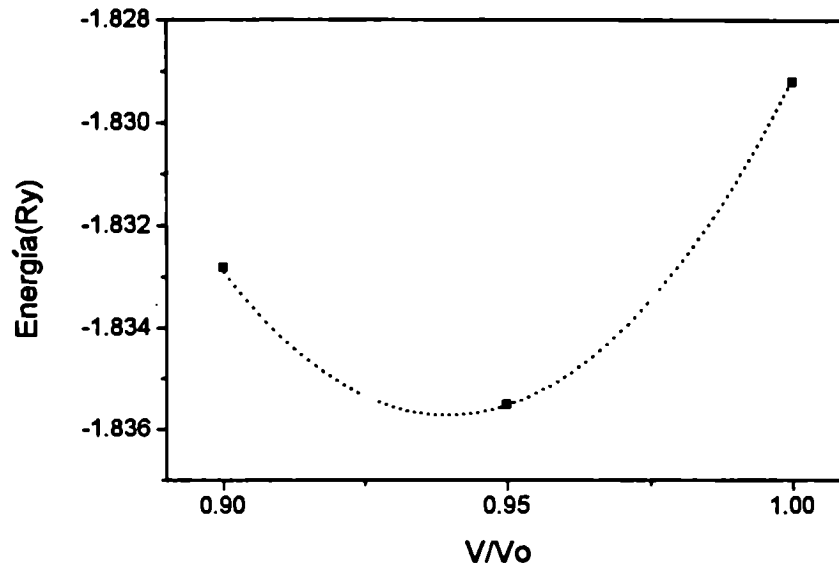


Figura 3.2: Gráfico de energía total en función de volumen para  $\text{CaCuO}_2$ .

otros publicados simultáneamente y realizados por métodos similares (LAPW y LMTO)[43, 44]. Como vemos desde el punto de vista electrónico ambos materiales son muy parecidos y las conclusiones compartidas por ambos.

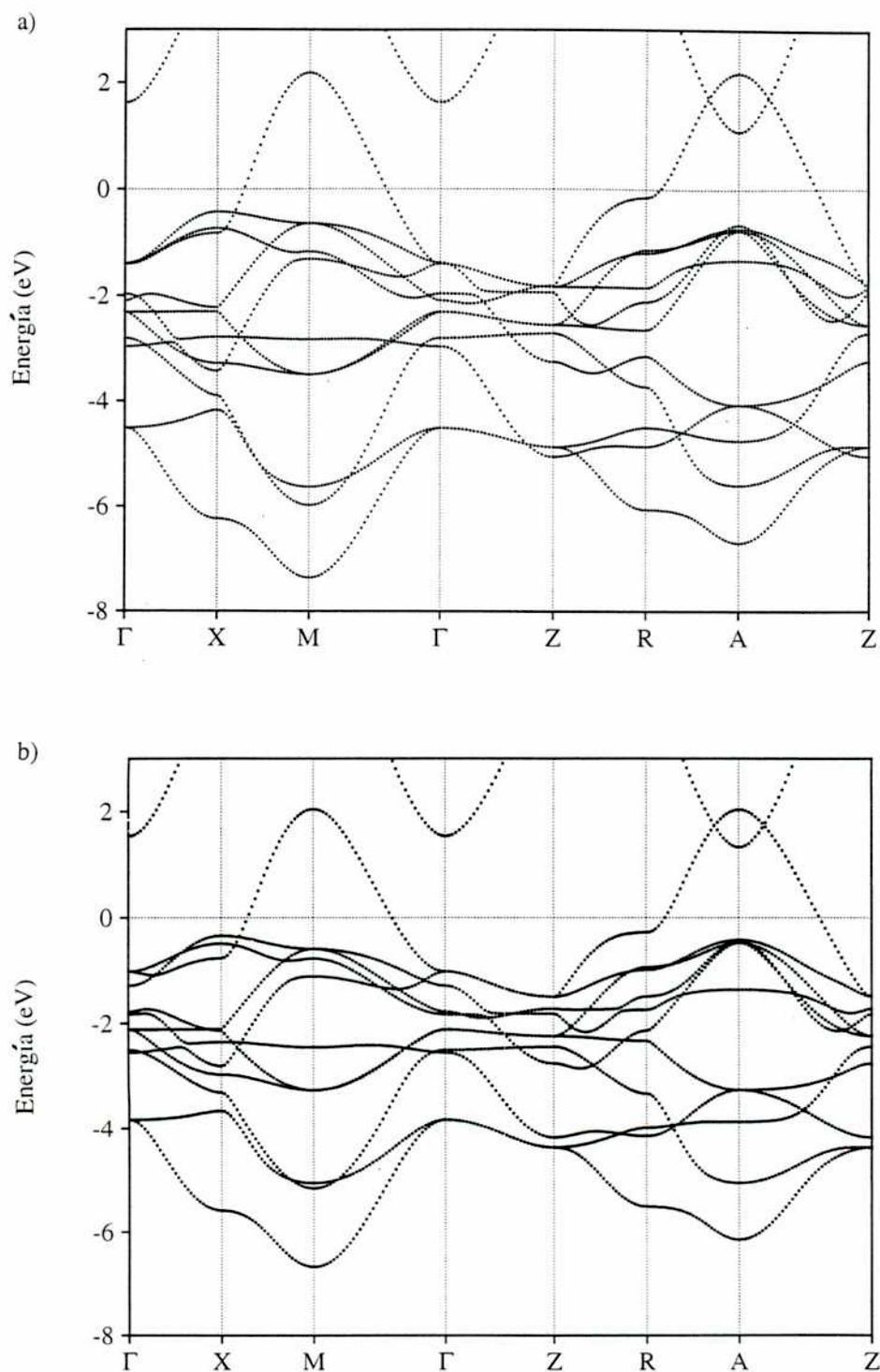


Figura 3.3: Estructura de bandas autoconsistentes para algunas direcciones particulares en espacio recíproco. a)  $\text{CaCuO}_2$  y b)  $\text{SrCuO}_2$ . Los puntos de simetría en el espacio recíproco son:  $\Gamma = (0, 0, 0)$ ;  $X = (\pi/a, 0, 0)$ ;  $M = (\pi/a, \pi/a, 0)$ ;  $Z = (0, 0, \pi/c)$ ;  $R = (\pi/a, 0, \pi/c)$  y  $A = (\pi/a, \pi/a, \pi/c)$

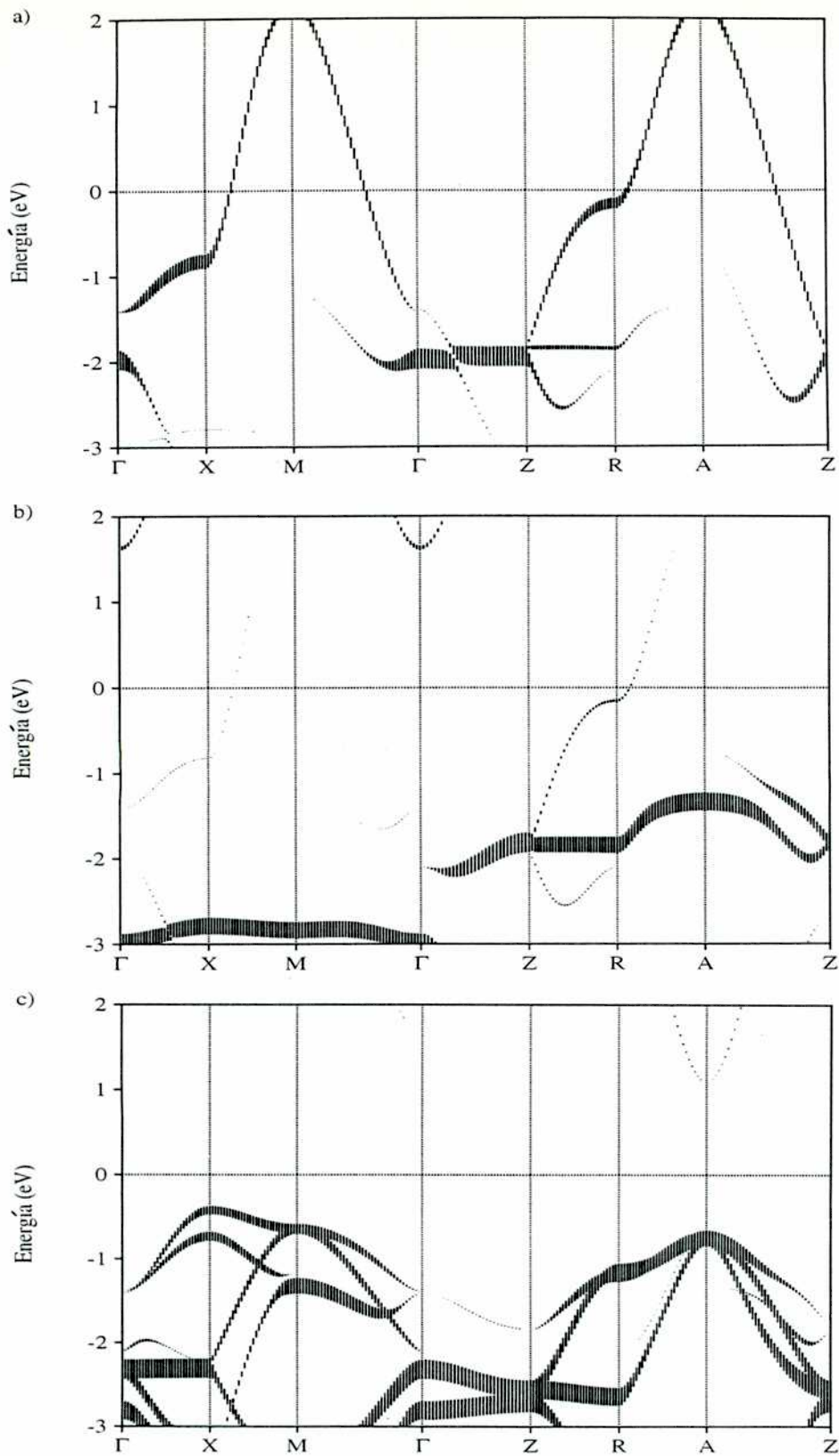


Figura 3.4: Descomposición por orbital de las bandas obtenidas para el  $\text{CaCuO}_2$ , en las cercanías del nivel de Fermi. a)  $\text{Cu } 3d_{x^2-y^2}$ , b)  $\text{Cu } d_{z^2}$ , c)  $\text{Cu } d_{xy} + d_{yz} + d_{zx}$ . Las alturas de las barras son proporcionales a la contribución de cada orbital.

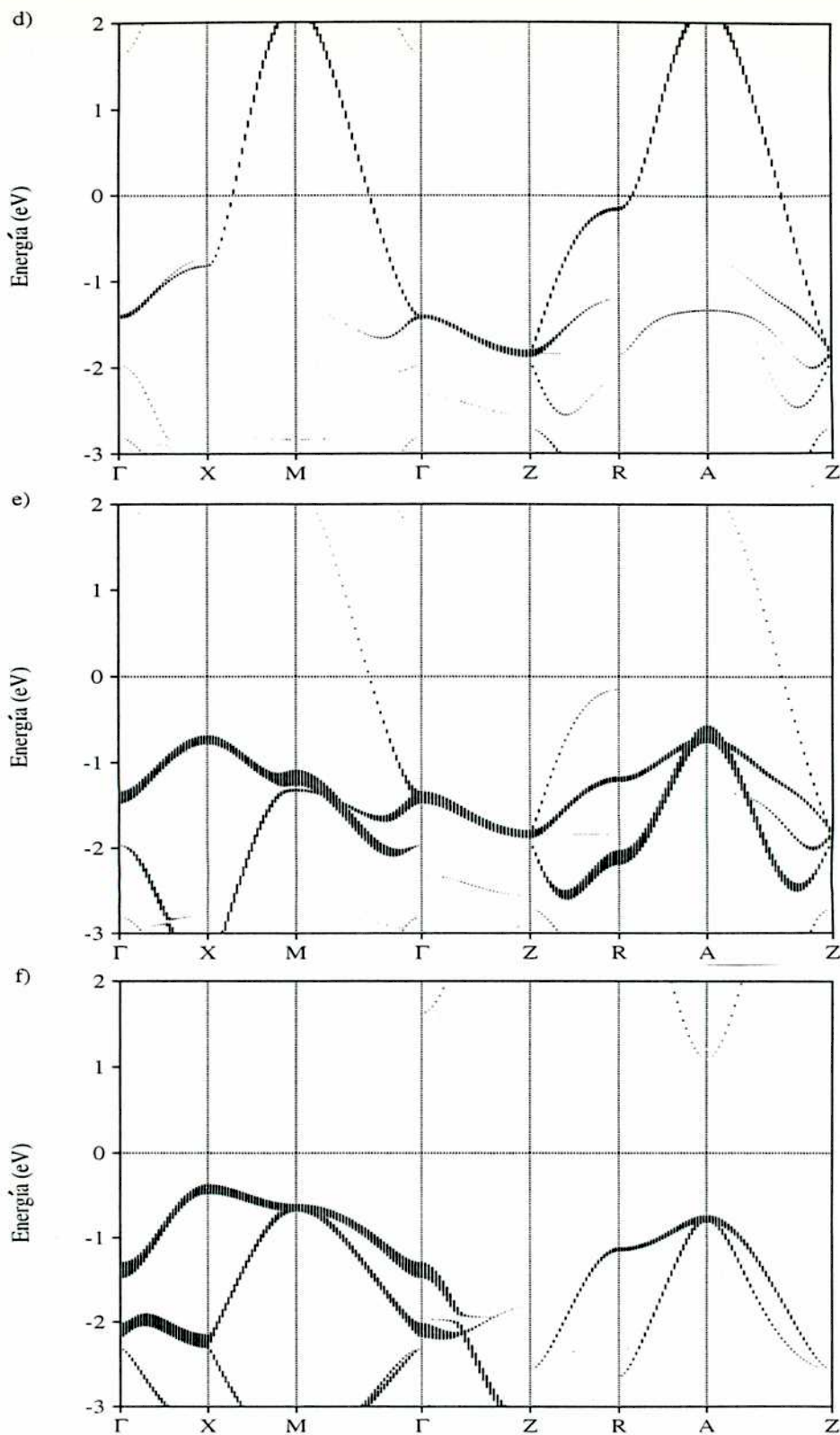


Figura 3.4: Descomposición por orbital de las bandas obtenidas para el  $\text{CaCuO}_2$ , en las cercanías del nivel de Fermi. d)  $\text{O } p_\sigma$ , e)  $\text{O } p_\pi$  del plano y f)  $\text{O } p_z$ . Las alturas de las barras son proporcionales a la contribución de cada orbital.



Las bandas de valencia se extienden por alrededor de unos 7 eV., algo menos para el material con Sr debido a su mayor parámetro de red, y son básicamente de estados  $3d$  del cobre y  $2p$  del oxígeno. Las trazas de las contribuciones del orbital  $s$  del Ca/Sr son muy pequeñas y algo alejadas del nivel de Fermi; también lo son las correspondientes al  $4s$  del cobre, aunque en este caso sí hay un pequeño porcentaje cerca de aquel.

Una sola banda cruza el nivel de Fermi: la del enlace covalente  $d_{x^2-y^2} - p_\sigma$  (antiligante), y está, por lo tanto, exactamente a medio llenar, tal cual lo supusimos en el capítulo 1. Este comportamiento metálico difiere del hallado experimentalmente para el  $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$ , que resulta ser aislante antiferromagnético; sin embargo en el caso que nos interesa estudiar, con pequeños dopajes y cerca de la transición superconductor, parece justificado por las mediciones de superficie de Fermi en otros cupratos.

En la composición de esta banda también participan otros orbitales aunque en mucho menor medida, porejemplo entre los  $d$  del cobre sólo aparece el  $d_{z^2}$  pero tiene un peso bastante más importante 2 eV por debajo de  $E_F$ . En el nivel de Fermi y para  $k_z = 0$  la proporción de orbitales de cobre respecto a los de oxígenos es de casi 2 a 1.

Según nuestros cálculos el material se comporta electrónicamente como un sistema muy bidimensional, con una interacción relativamente débil en la dirección  $\hat{z}$ . Esto puede desprenderse tanto a partir de la escasa dispersión de las bandas, que se observa comparando las regiones  $\Gamma - X - M - \Gamma$  y  $Z - R - A - Z$ , la extensión de las mismas en la dirección  $\Gamma - Z$ , de sólo 3 eV, y también de los gráficos de densidades de carga de valencia hecha para dos planos de las figuras 3.5. Se aprecia allí más visualmente la fuerte interacción covalente en el plano de Cu-O y la casi desconexión entre planos vecinos. Desde este punto de vista el Ca/Sr sólo actúa como donador de electrones al plano  $\text{CuO}_2$ , siendo la interacción con ellos electrostática pero no química.

En la figura 3.6 se grafican las densidades de estados parciales descompuestas por cada átomo (en realidad por cada esfera *muffin tin*) y la total. En la

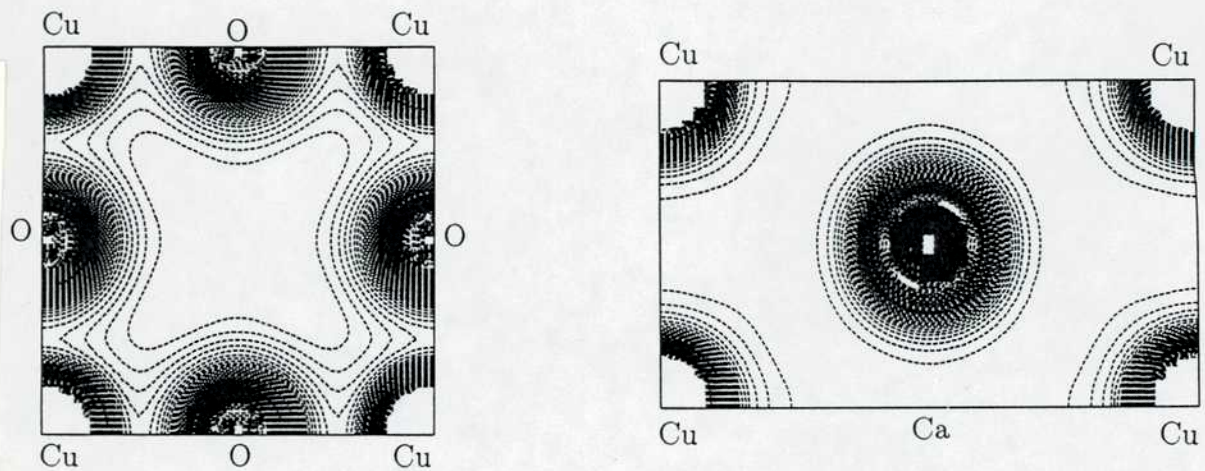


Figura 3.5: Densidades de carga de valencia a) en el plano (001) (de Cu-O) y b) en el (110). Cada línea está separada de sus vecinas por  $0.02 \text{ e}/(\text{u.a.})^3$ .

mayoría de los superconductores de alta  $T_c$  el valor de esta última en el nivel de Fermi se encuentra cercano a 1 estado/(eV.celda.plano Cu-O), mientras que aquí sólo hemos obtenido aproximadamente 0.75 estados/(eV.celda) para ambos compuestos, en forma similar al valor calculado para el  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ [45], casualmente (o no) también superconductor por electrones y donde los átomos de Cu tienen coordinación cuadrada.

Puede observarse que los picos en las densidades de estados correspondientes a los átomos de cobre y oxígeno se encuentran en energías coincidentes, indicando de nuevo su interacción, así como también la baja contribución de los orbitales de Ca/Sr.

A partir de las estructuras de bandas se puede identificar la presencia de una singularidad de van Hove, en las inmediaciones del nivel de Fermi pero no sobre él; a unos  $-0.15 \text{ eV}$  en el  $\text{CaCuO}_2$  y a  $-0.28 \text{ eV}$  en el  $\text{SrCuO}_2$ , más cercana en el punto R del espacio recíproco. El hecho de que no se encuentre justo sobre  $E_F$  puede interpretarse como debida a una interacción apreciable entre oxígenos vecinos del mismo plano. Su efecto se manifiesta en las superficies de Fermi, mostradas en la figura 3.7, se las grafica tanto para el plano  $q_z = 0$  como para

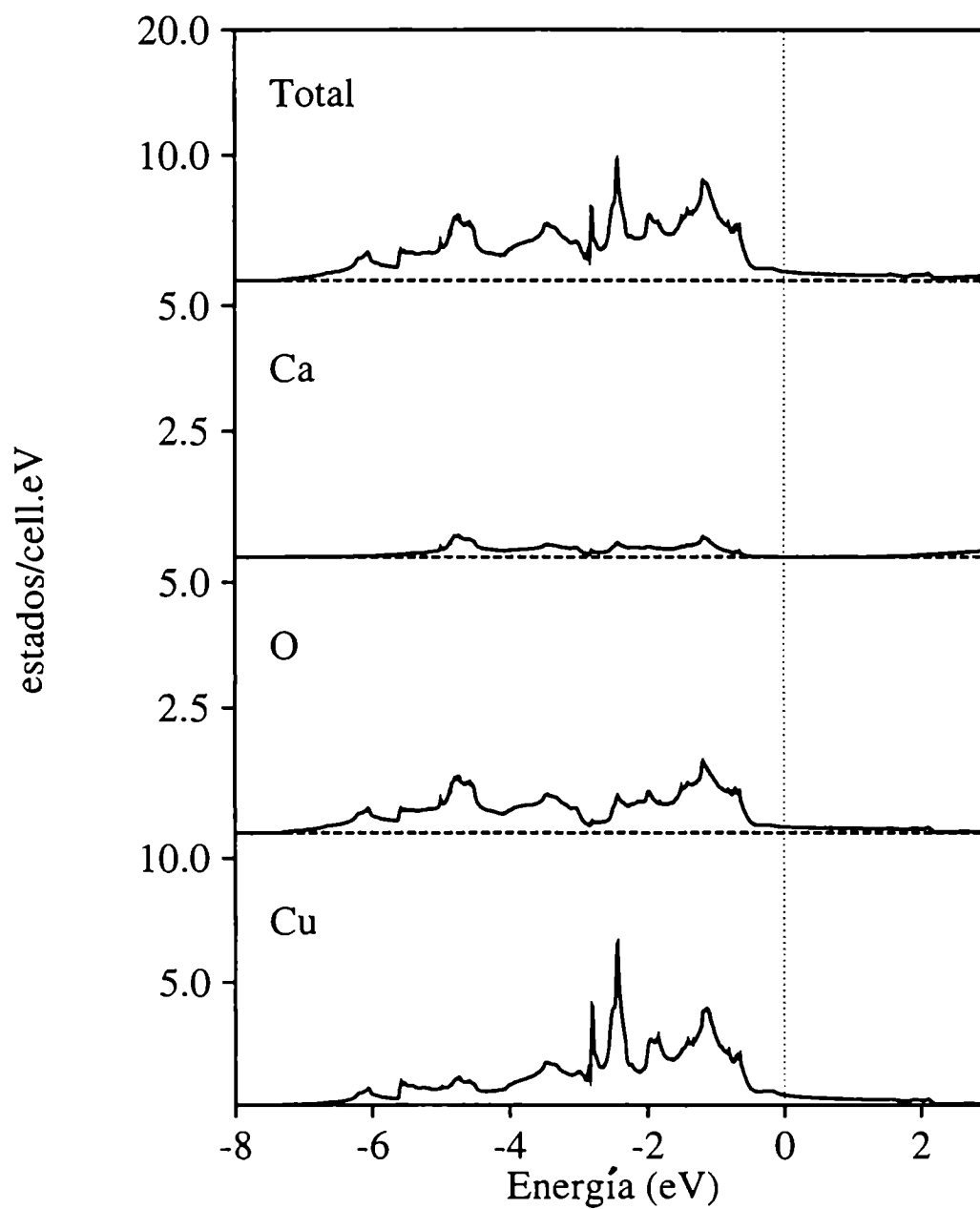


Figura 3.6: Densidad de estados proyectadas sobre cada esfera para el  $\text{CaCuO}_2$ .

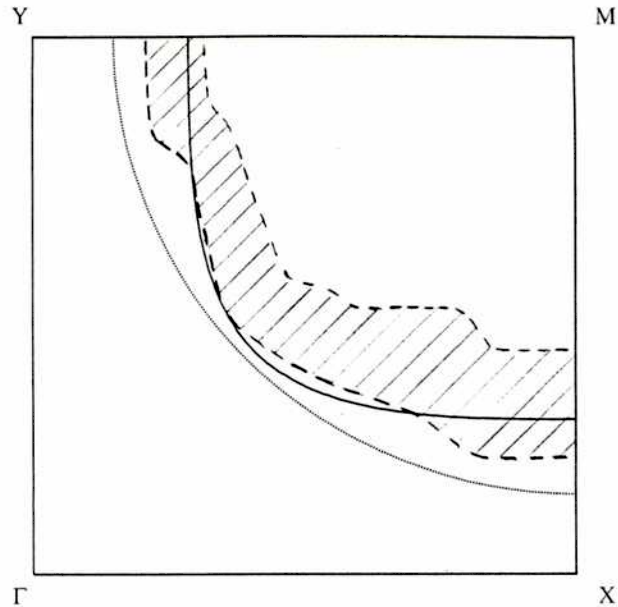


Figura 3.7: Superficie de Fermi para el  $\text{CaCuO}_2$ . La línea llena corresponde a  $q_z = 0$ , mientras que la de puntos a  $q_z = \pi/c$ . La zona sombreada indica las mediciones realizadas en el  $\text{Nd}_{(2-x)}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ .

$$q_z = \pi/c.$$

Si bien para este compuesto no existen todavía mediciones de la superficie de Fermi, sí las hay para el  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ , que, como dijimos, también tiene al átomo de Cu con coordinación cuadrada[46]. La medición coincide muy bien con los resultados obtenidos por nuestro cálculo y se representa como la región sombreada en el mismo gráfico (el sombreado se debe al error experimental). En esta misma referencia muestran también una clara singularidad de van Hove a unos  $-0.35$  eV, muy cercana a nuestro valor, pudiéndose explicar la diferencia a tener parámetros de red ligeramente distintos y a efectos de dopaje.

Los mismos gráficos, pero con el nivel de Fermi corrido hasta tocar la primera singularidad de van Hove, se muestran en la figura 3.8. Este corrimiento simularía, en una imagen muy sencilla de banda rígida, el dopaje de los planos de Cu-O por huecos. En este caso, al coincidir con la singularidad, la forma de la superficie de Fermi se parecerá bastante más al cuadrado del modelo que sólo considera interacción entre primeros vecinos que vimos en el capítulo 1.

La no coincidencia de las superficies de Fermi para ambos sectores del espacio recíproco nos permite apreciar el aún pequeño acoplamiento entre planos, sobre el que se basan varias teorías (principalmente considerado importante por P.W.

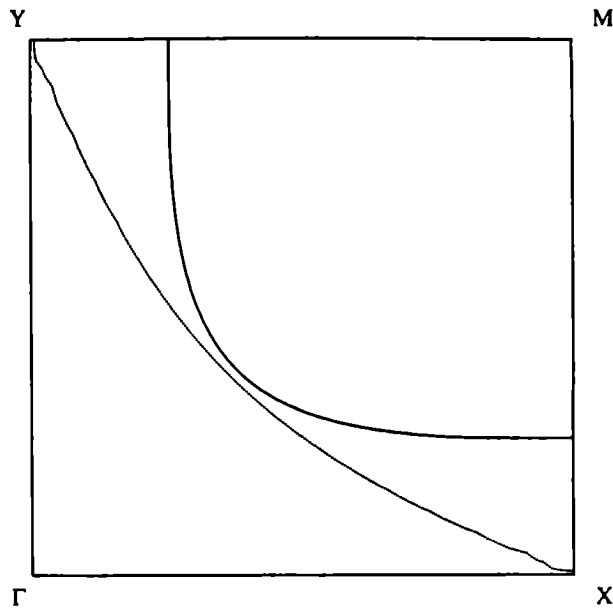


Figura 3.8: Superficie de Fermi simulada para el  $\text{CaCuO}_2$ , suponiendo al nivel de Fermi fijo en la primera singularidad ( punto R) de van Hove. Se sigue la misma convención que en la gráfica anterior.

Anderson). Uno de los efectos más destacados de este mismo acoplamiento es el *redondeo* de la singularidad de van Hove, haciendo que la densidad de estados no presente una divergencia notoria, sino que resulte casi constante en sus alrededores.

Finalmente, una de las más grandes intrigas de estos materiales, compartida por el compuesto afín  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ , es que su superficie de Fermi corresponde a tener huecos como portadores de carga, sin embargo al ser dopados son superconductores por electrones.

### 3.4 Cálculo de fonones

Uno de los grandes logros de los métodos de cálculo de propiedades electrónicas *ab initio* (LMTO o LAPW) es la posibilidad de calcular propiedades que requieren valores de precisión de energías totales, como por ejemplo las frecuencias de oscilación de la red (fonones). Aprovechando esto, hemos intentado obtener las correspondientes al centro de zona del espacio recíproco,  $\Gamma$ , para materiales *infinite layers*, comparándolos con los hallados experimentalmente por espectroscopía infrarroja[47].

El método, de ‘fonones congelados’, consiste en calcular numéricamente la

matriz dinámica,

$$D_{ij} = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j} ,$$

cuyos autovalores serán los cuadrados de las frecuencias de oscilación y los autovectores estarán relacionados con los modos normales. Para ello se realizan sucesivos apartamientos de los átomos o de un conjunto de átomos, se *congela* esta posición y se resuelve nuevamente el problema completo autoconsistente, obteniendo para cada caso la energía total correspondiente; ajustándose luego la curva de energía total en función de los desplazamientos, mediante polinomios, para hallar cada elemento de matriz. Se debe notar que en este procedimiento se asume completamente la validez de la aproximación adiabática, esto es suponer que la relajación electrónica es mucho más rápida que la de los iones y por lo tanto los sucesivos valores estáticos obtenidos son representativos de la situación dinámica.

Antes de realizar los cálculos es conveniente separar cada modo por simetría, a fin de reducir el esfuerzo de cómputo, calculando sólo los acoplamientos entre modos permitidos.

El grupo espacial en el que cristalizan los *infinite layers* es el P4/mmm ( $D_{4h}$ ); de sus tres modos acústicos uno corresponde a la simetría  $A_{2u}$  y dos a la  $E_u$ , mientras que de los ópticos dos son del tipo  $A_{2u}$ , seis  $E_u$  y uno  $B_{2u}$ ; de estos últimos los primeros son visibles por espectroscopía infrarroja, el  $B_{2u}$  es silencioso y no hay frecuencias Raman (recordar que los modos E son doblemente degenerados). Los desplazamientos de cada átomo para cada simetría se dan en la tabla 3.1.

Los cálculos se realizaron desplazando los átomos individuales, con un máximo de hasta 0.02 constante de red (aprox. 0.12 Å) y en pasos de 0.01, formando las matrices parciales permitidas por aquellas simetrías.

En un primer momento sólo obtuvimos computacionalmente los elementos diagonales de la matriz, ya que para este sistema los no-diagonales se podrán obtener por consistencia. Esto es, por ejemplo, suponer que las energías resultantes de mover cobre y oxígenos al mismo tiempo serán las mismas que las obtenidas moviendo el Ca para el mismo desplazamiento, y así para el resto de átomos. Con este ajuste las frecuencias visibles infrarrojas para el material de

Tabla 3.1: Clasificación de los desplazamientos atómicos según sus modos de simetría para los *infinte layers* de acuerdo al grupo espacial P4/mmm ( $D_{4h}$ )

Atomo	Posición atómica	Modos de simetría	y	Desplazamientos
Cu	1a ( 0 0 0 )	$A_{2u}$		$z_1$
		$E_u$		$x_1, y_1$
Ca/Sr	1d (1/2 1/2 1/2)	$A_{2u}$		$z_2$
		$E_u$		$x_2, y_2$
O	1f (1/2 0 0), (0 1/2 0)	$A_{2u}$		$z_3+z_4$
		$B_{2u}$		$z_3-z_4$
		$2E_u$		$x_3, y_3; x_4, y_4$

Tabla 3.2: Resumen de los resultados para las frecuencias de oscilación para el  $\text{CaCuO}_2$  experimental, realizada con nuestro cálculo y con LAPW

Simetría	Experimental [47]	Nuestro	LAPW [48]
$A_{2u}$	181	202	165
$E_u$	230	311	214
$A_{2u}$	306	530	238
$E_u$	421	609	292
$E_u$	597	619	547

calcio fueron 202 y 530  $\text{cm}^{-1}$  para los modos  $A_{2u}$  y 311, 609 y 619  $\text{cm}^{-1}$  para las  $E_u$ .

Es conveniente realizar una comparación de estos valores, tanto con los medidos experimentalmente como con los calculados por otros métodos (LAPW) [47, 48]. En la tabla 3.2 se resumen estos datos juntos con los nuestros. Como vemos si bien cualitativamente obtenemos resultados razonables (el orden y la asignación de modos), no lo hacemos cuantitativamente, en especial para los modos centrales. Pero también observamos que los valores obtenidos por LAPW (teóricamente muy precisos) tienen el mismo tipo de dificultades, particularmente con los modos 306 y 421  $\text{cm}^{-1}$ , teniendo errores del 10% en los otros tres.

En vista de estos desacuerdos entre cálculos y con los experimentos fue necesario detenerse un poco más en el problema. Después de muchas pruebas, variando radios de esferas,  $\kappa^2$ , convergencias, etc, decidimos no hacer la simplifi-

cación de consistencia mencionada y pudimos ver que no existía, en los valores de energía, tal igualdad entre movimientos supuestamente equivalentes. Así, por ejemplo, entre la posición de equilibrio y el apartamiento máximo de  $0.02 a$  del cobre tenemos una diferencia de 1.32 mRy, mientras que considerando este y el movimiento de oxígenos y calcio simultáneamente hallamos una de 1.22 mRy, o sea lo suficientemente grande como para enmascarar los verdaderos valores de frecuencias. El motivo surge al notar que en realidad ambos movimientos no son totalmente equivalentes si se tiene en cuenta además la posición relativa de la esfera vacía. Creemos que su influencia en este tipo de estructuras tan abiertas hace que si bien su inclusión sea fundamental para el correcto cálculo de propiedades electrónicas, presente problemas muy grandes con el cálculo de fonones.



# Capítulo 4

## Superconductores de mercurio

### 4.1 Introducción

Después de la revolución de 1986, y hasta 1988, cada vez más y más materiales se habían agregado a la lista de los beneficiados por la superconductividad de alta temperatura crítica; al principio las temperaturas de transición fueron en constante aumento alcanzando en ese año un valor de 125 K en el compuesto  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ [7]; pero desde entonces no podía superarse este valor y ya se empezaba a dudar si no sería el nuevo techo del fenómeno. Hasta que en 1993 el tablero se movió nuevamente. Con el descubrimiento de superconductividad en el compuesto  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$  por Putilin et al.[49] las cosas cambiaron en forma cualitativa. Una  $T_c$  de 94 K, que lo convertía en el material con un solo plano de Cu-O de mayor temperatura crítica, ya era suficiente para hacerlo digno de estudio, pero por sobre todas las cosas abría las puertas a una nueva familia de superconductores con renovadas promesas. Con su fórmula general  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$  (Hg-12(n-1)n) se convertirían en poco tiempo en los materiales récord, privilegio que aún hoy ostentan.

Así, también en 1993, Schilling et al.[50] pudieron sintetizar muestras conteniendo los miembros de la serie correspondientes a  $n = 2$  y  $n = 3$  con una  $T_c$  de 133 K, mientras que Gao et al.[51] obtenían 140 K en un sistema multifásico. Nuevamente Putilin et al. [52] fueron capaces de obtener un sistema conteniendo sólo Hg-1212 y confirmar una temperatura de transición de 120 K, a la vez que Antipov et al. [53] reportaban la síntesis de Hg-1223 con una  $T_c$

de 134 K. También los elementos con 4 y 5 planos fueron obtenidos aunque sólo como pequeñas porciones de muestras multifásicas, y si bien no se pudo determinar con claridad su comportamiento superconductor, algunas estimaciones les asignan 126 K para el de  $n = 4$  [53] y 109 K para el de  $n = 5$ . Estos valores mostrarían, al igual que lo obtenido en los sistemas con talio, una saturación de la temperatura de transición para  $n \approx 3$ .

Si ya sus temperaturas críticas fueron una sorpresa grata, una aún mayor se encontró al aplicarles presión (¡otra vez presión!, recordar la historia de la superconductividad). Así se llegó a los 118 K para el Hg-1201, 154 para el Hg-1212 y 164 para el Hg-1223 en los trabajos de Chu et al.[54] y Nuñez Regueiro et al.[55]. Inclusive una reciente publicación [56] ha sugerido la posibilidad de  $T_c$  del orden de 250 K para una multifase de los compuestos con  $n = 3$  y  $n = 5$ , en experiencias también a altas presiones, pero, como siempre en estos casos extremos, no ha podido ser confirmada por otros laboratorios. En estas últimas experiencias las presiones utilizadas fueron notablemente grandes, de hasta 30 GPa, por lo que se hizo el intento de aplicarlas a otros materiales, lo que si bien dió buen resultado (se obtuvieron 133 K en Tl-2223 [57]) no permitió lograr aquellos valores termométricos tan altos. También se observó que las  $T_c$  no crecían monótonamente, sino que en general tenían un máximo para algún determinado valor de presión.

Estos valores de temperatura llevaron a preguntarse cuáles son las diferencias entre sus propiedades y las de los restantes superconductores. Con el objetivo de hacer esta comparación, desde el punto de vista electrónico, nos hemos avocado en este capítulo al cálculo de sus propiedades electrónicas básicas: bandas de energía, densidades de estados y propiedades de la superficies de Fermi, para los compuestos puros entre 1 y 5 planos. También hemos calculado las frecuencias de oscilación de los movimientos de los oxígenos apicales, los más visibles en experiencias Raman [58] y que parecen mantenerse a un valor constante en toda la serie.

## 4.2 Estructura cristalina y datos del cálculo

En su gran mayoría los cupratos de mercurio sintetizados se presentan con una estructura tetragonal simple, y sólo en pocos casos se los ha encontrado con pequeñas deformaciones ortorrómbicas. El parámetro de red  $a$  se ubica cerca de los 3.85-3.86 Å para las fases de  $n = 2, 3$  y 4, y 3.88 Å para la de  $n = 1$ ; mientras que el  $c$  sigue, aproximadamente, la regla usual en otras familias de poder expresarse como  $c \simeq \{9.5 + 3.2(n - 1)\}$  Å, ya que la obtención de las distintas estructuras cristalinas se produce vía la intercalación de bloques de *infinite layer* a la matriz base de Hg-1201. Algunos autores presentan incluso a los *infinite layer* como el límite con  $n \rightarrow \infty$  de estos sistemas. Las posiciones, obtenidas por experiencias de difracción de neutrones, se pueden encontrar en las referencias [59], mostrándose un esquema de cada una de las estructuras de los tres primeros componentes en las figuras 4.1.

Como vemos el ordenamiento atómico sigue la secuencia conocida de tener bloques de planos de Cu-O, con átomos de calcio entre ellos, y con otros tres planos, dos compuestos por el oxígeno apical y un alcalino térreo (en este caso Ba) y otro sólo con Hg, como separadores y fuente proveedora de cargas. Estructuralmente estos materiales tienen una semejanza muy grande con los compuestos de la familia Tl-12(n-1)n, salvo que la posición del oxígeno en el plano de mercurio está, para el material estequiométrico, totalmente vacía. Desde el punto de vista de valencias químicas es, sin embargo, más semejante a la familia del tipo Tl-22(n-1)n, con dos planos de Tl-O vecinos, ya que una primera asignación de cargas nos dá  $\text{Hg}^{2+}$  frente a la configuración  $(\text{Tl}^{3+}\text{O}^{2-})^{+1}$  de aquellos.

En esta familia de compuestos el dopaje es fundamental para obtener superconductividad a temperaturas altas, ya que se ha observado que en muestras con bajos valores del mismo las temperaturas de transición bajaban considerablemente. La forma de producirlo es, justamente, introduciendo oxígenos en el plano de mercurio ( $\text{HgO}_\delta$ ), observándose que, como en los restantes materiales, existe un valor óptimo para el cual la temperatura crítica es más alta y que varía según el número de planos entre 0.06 para  $n = 1$  [49], 0.22 para  $n = 2$  [60] y 0.41

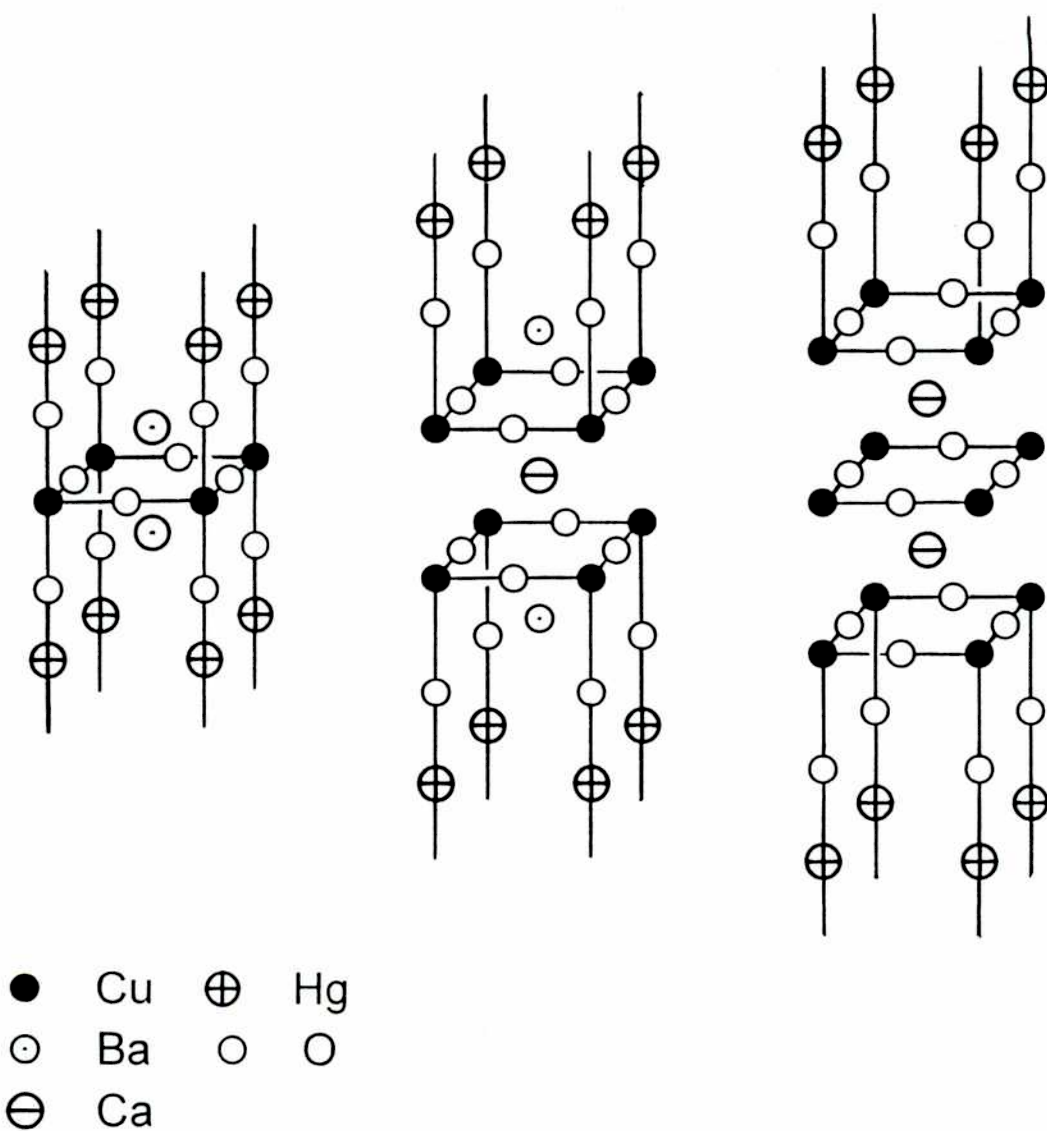


Figura 4.1: Estructuras cristalinas de los 3 primeros componentes de la familia de superconductores de mercurio

para  $n = 3$  [61]. En el Hg-1201 parece haber otro mecanismo de dopaje adicional, consistente en el reemplazo parcial de átomos de cobre en los sitios de mercurio, con el correspondiente cambio de valencia química (en la configuración con sólo dos vecinos el cobre tiene valencia +1 en lugar de +2).

Un dato a remarcar es que la distancia entre los átomos de cobre y los oxígenos apicales es notoriamente más grande que en los demás superconductores, llegando a los 2.82 Å.

Recientemente se ha sintetizado un compuesto similar pero con un doble plano de mercurio y una celda del tipo tetragonal centrada, al estilo de los compuestos con talio y con bismuto, pero a diferencia de estos la temperatura de transición es notoriamente más baja [62].

En los cálculos de la estructura electrónica que aquí reportaremos se utilizó el método LMTO ya descrito, versión *full potential* relativista, en un esquema de dos paneles, de valencia y de *semicore*. En el primero se incluyeron los estados 5*p* y 6*s* del Ba, 5*d* y 6*s* del Hg, 3*d*, 4*s* y 4*p* del Cu, 4*s* y 4*p* del Ca y 2*s* y 2*p* del O; mientras que en el segundo se consideraron los estados 3*s* y 3*p* del Cu, 5*s* del Ba, 3*s* del Ca y 5*s* y 5*p* del Hg. La base de funciones se definió a partir de un conjunto de triple  $\kappa^2$ , fijas en valores -0.25, -1.0 y -3.2 Ry para las funciones de onda y de doble  $\kappa^2$  para la representación de la carga fuera de las esferas, fijadas en -1 y -3 Ry. Se permitió relajar a los electrones de carozo en cada interacción.

Para el cálculo de las densidades de estados y el nivel de Fermi se usó el método de los tetraedros, utilizando 693 puntos en la correspondiente zona de Brillouin irreducible, que es del mismo tipo que la utilizada en el capítulo 3.

Las esferas de los *muffin tin* se tomaron centradas en los átomos y se agregaron tres tipos de esferas vacías, sin base, para lograr un mejor llenado del espacio, una en el centro del plano de Hg, otra en las aristas que unen estos átomos y finalmente una más entre cobres de distintos planos y vecina al átomo de calcio (para  $n > 1$ ).

## 4.3 Estructura electrónica

### 4.3.1 Estructura de bandas

Las bandas obtenidas para los tres primeros compuestos de la familia se presentan en las figuras 4.2, 4.3 y 4.4. Hemos realizado también los cálculos para los de  $n = 4$  y  $n = 5$ , comprobando que sólo siguen la secuencia de aquellos. Resultados similares han encontrado Freemann et al. [63] y Rodriguez et al. [64].

Tal cual esperábamos y como se puede observar, tenemos las “ $n$ ” bandas correspondientes a los enlaces covalentes Cu  $d_{x^2-y^2}$ -Op que cruzan el nivel de Fermi, una para cada plano, similares a las obtenidas para los *infinite layers*. Sin embargo, para los compuestos con  $n > 1$  también aparece otra que lo hace y produce que los planos de CuO<sub>2</sub> salgan de su llenado mitad que les correspondería (en promedio); se acostumbra a decir que en este caso el material está *autodopado*. Esta banda proviene fundamentalmente de la interacción del mercurio con el oxígeno apical, teniendo también pequeñas contribuciones de los orbitales del átomo de bario. Una caracterización más detallada nos dice que tiene una composición de orbitales básicamente del tipo Hg( $p_x$ )-O( $p_x$ ) en las direcciones M-X y X-X $\Gamma/2$  mientras que es del tipo Hg( $d_{z^2}$ )-O( $p_z$ ) en las regiones  $\Gamma$ -M y X $\Gamma/2$ - $\Gamma$ .

Un patrón similar ha sido encontrado para la familia de superconductores con talio, donde las bandas Tl 6s-O 2p se localizaban por debajo del nivel de Fermi [65].

Para el caso de  $n = 1$  la misma se encuentra ligeramente por arriba del nivel de Fermi, a apenas 0.13 y 0.09 eV en los puntos X y R. Comparando con los restantes cupratos con una sola banda cruzando  $E_F$  podría pensarse al compuesto como un aislante de Mott en similitud al La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>. Su cercanía con el nivel de Fermi predicha nos advierte, además, que podría volverse conductor, por ejemplo, con la aplicación de presión o con muy poca cantidad de dopaje.

En todos los casos podemos ver que electrónicamente los materiales son sumamente bidimensionales, con una muy pequeña dispersión en la dirección  $\hat{c}$ , lo que

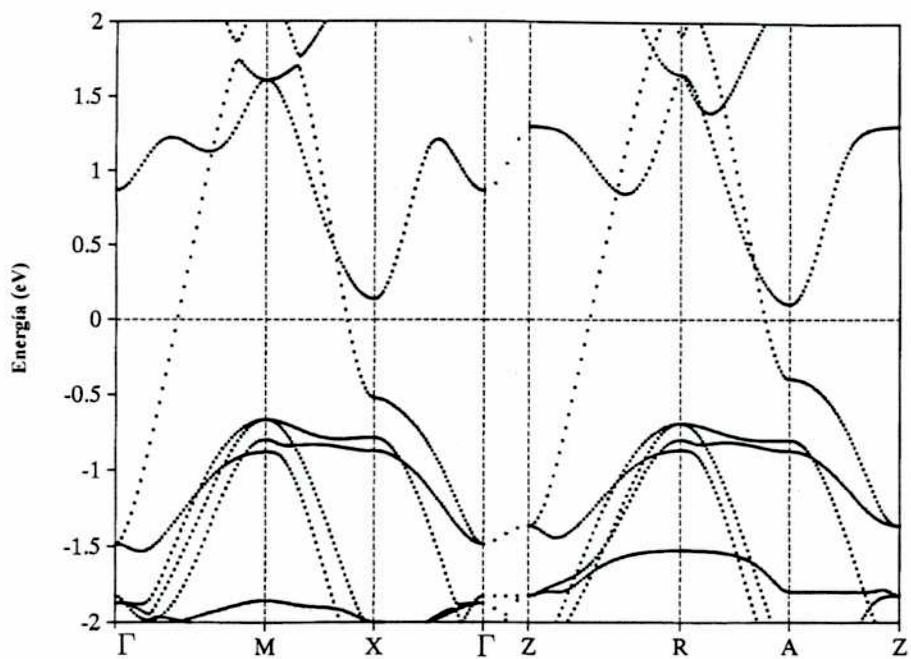


Figura 4.2: Estructura de bandas para el HgBa<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>

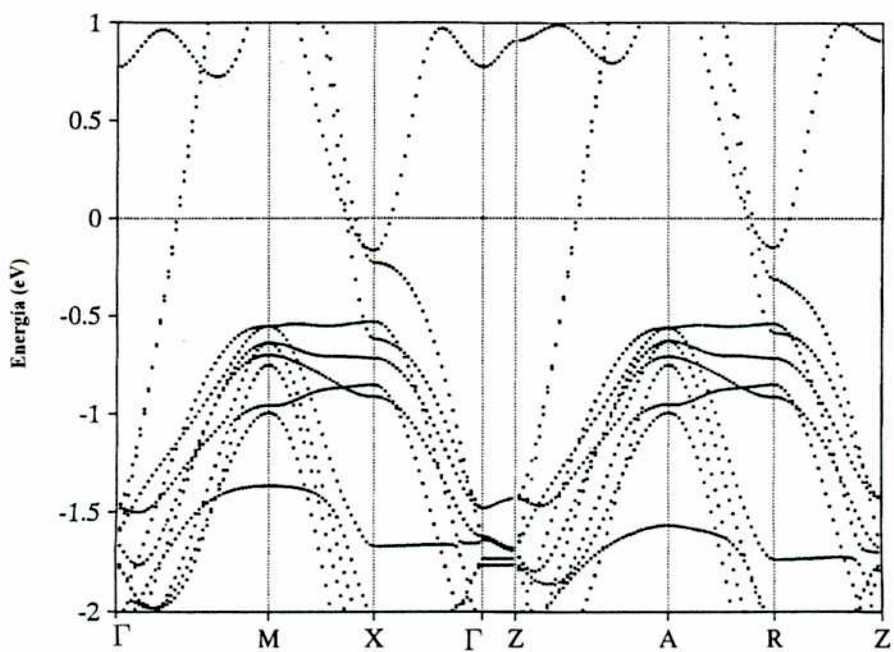


Figura 4.3: Estructura de bandas para el HgBa<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

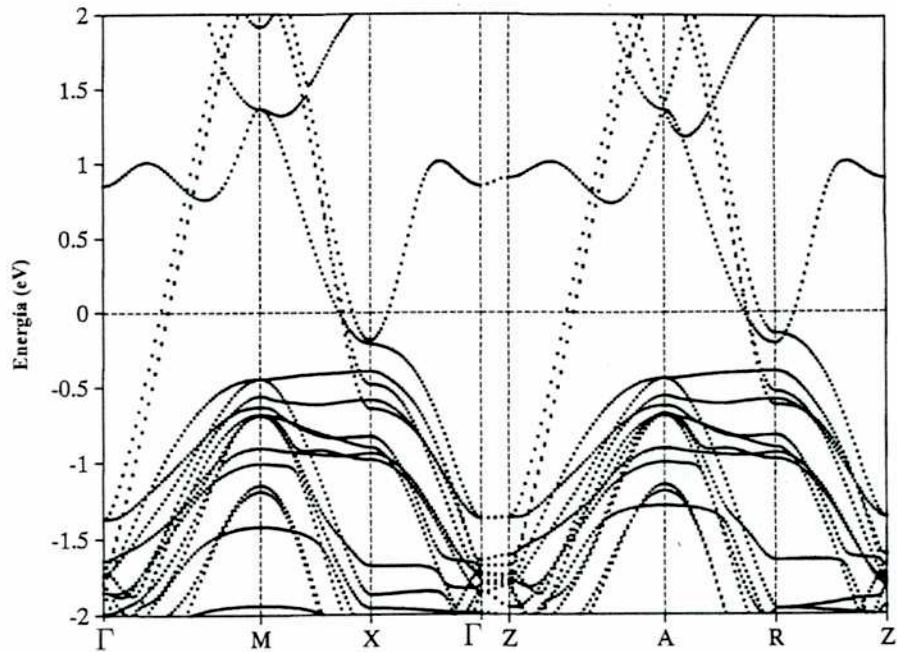


Figura 4.4: Estructura de bandas para el HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

se puede deducir comparando las partes izquierda y derecha de los gráficos anteriores. Desde este punto de vista lo son más aún que los compuestos *infinite layers*, algo comprensible ya que los planos de distintas celdas que interactúan están mucho más alejados y por lo tanto lo hacen de forma mucho más débil.

Igualmente aparecen  $n$  singularidades de van Hove en los puntos R y X del espacio recíproco, aunque perturbadas por la interacción con las bandas de Hg. La pequeña diferencia en la posición de las singularidades entre estos puntos puede darnos una idea, aunque sea cualitativa, del acople equivalente entre planos. Si pensamos en la existencia de dos distancias entre ellos, por un lado planos vecinos y por otro a través de los restantes componentes del material, podemos estimar dos tipos de constantes de acoplamiento. Con un modelo de enlaces fuertes unidimensional muy simple la primera se puede ajustar a 0,15 eV y por 0.04 eV la segunda. Esta secuencia reproduce muy bien las posiciones de estos puntos, con sus simetrías, para todo el resto de la serie. El último valor, que es el que finalmente estará relacionado con los cambios de celda y por ende los fenómenos de conducción, es muy similar al hallado por Freeman et al. [66] para otros compuestos superconductores, en su caso a partir de un ajuste a las velocidades



de Fermi. Valores tan pequeños dan cuenta de la gran anisotropía de resistividad que presentan estos materiales.

### 4.3.2 Densidades de Estados

Las densidades de estados que corresponden a las bandas mostradas anteriormente se presentan en las gráficas 4.5. Allí encontramos que los valores en el nivel de Fermi son muy cercanos a 1 estado/(eV.celda.plano Cu-O) a lo largo de toda la serie.

El hecho de que las constantes de acople entre planos sean tan pequeñas hace a su vez que las divergencias debido a las singularidades de van Hove sean mucho más visibles que en los *infinite layers* y tengan un peso más importante, mezclándose además con picos correspondientes a la interacción con la banda de mercurio.

En la figura 4.6 vemos las densidades parciales resultantes para el compuesto de dos planos, observando como antes la correspondencia entre los picos de cobre y los oxígenos del plano y también de los mercurios con los oxígenos apicales, sugiriendo la existencia de covalencia entre su unión.

### 4.3.3 Superficies de Fermi

Todos los efectos mencionados tendrán su influencia en las formas de las superficies de Fermi. En las figuras 4.7 mostramos las obtenidas para los casos calculados.

Como ya sabemos, para  $n = 1$  la única banda que cruza el nivel de Fermi es la de Cu-O, mostrando por lo tanto una figura muy simple, similar a la de los *infinite layer*. Sin embargo en este caso los cortes para  $k_z = 0$  y  $k_z = \pi/c$  casi no serán diferenciables.

Para los restantes elementos, estas secciones se verán modificadas alrededor de la línea que une los puntos X-R, para dar lugar a la irrupción de un corte de tipo electrónico correspondiente a la banda de Hg. Pensando ahora al dopaje como un simple corrimiento de banda rígida, veremos que este sector del Hg va desapareciendo, acercándose además a la singularidad de van Hove y por lo tanto

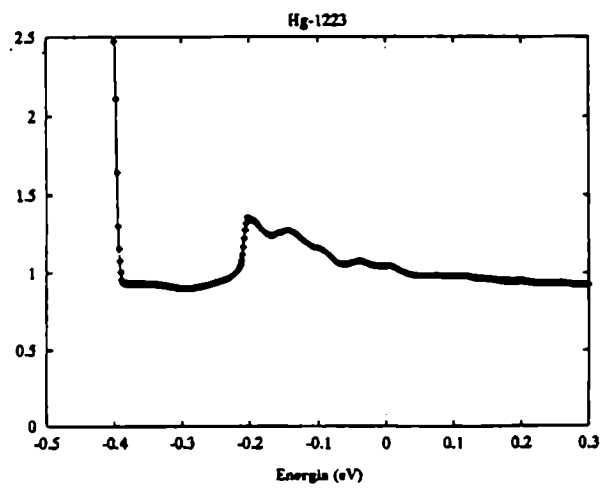
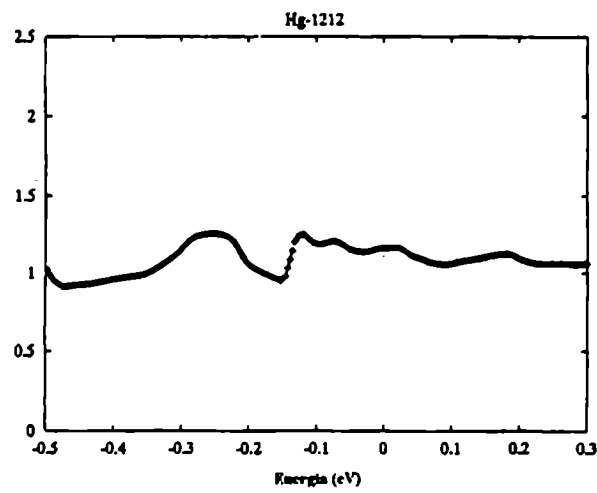
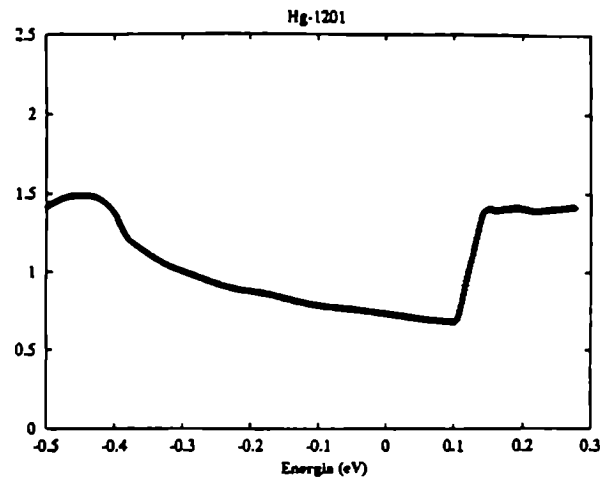


Figura 4.5: Densidades de estados para los compuestos con  $n = 1, 2$  y  $3$  de la familia de mercurio.

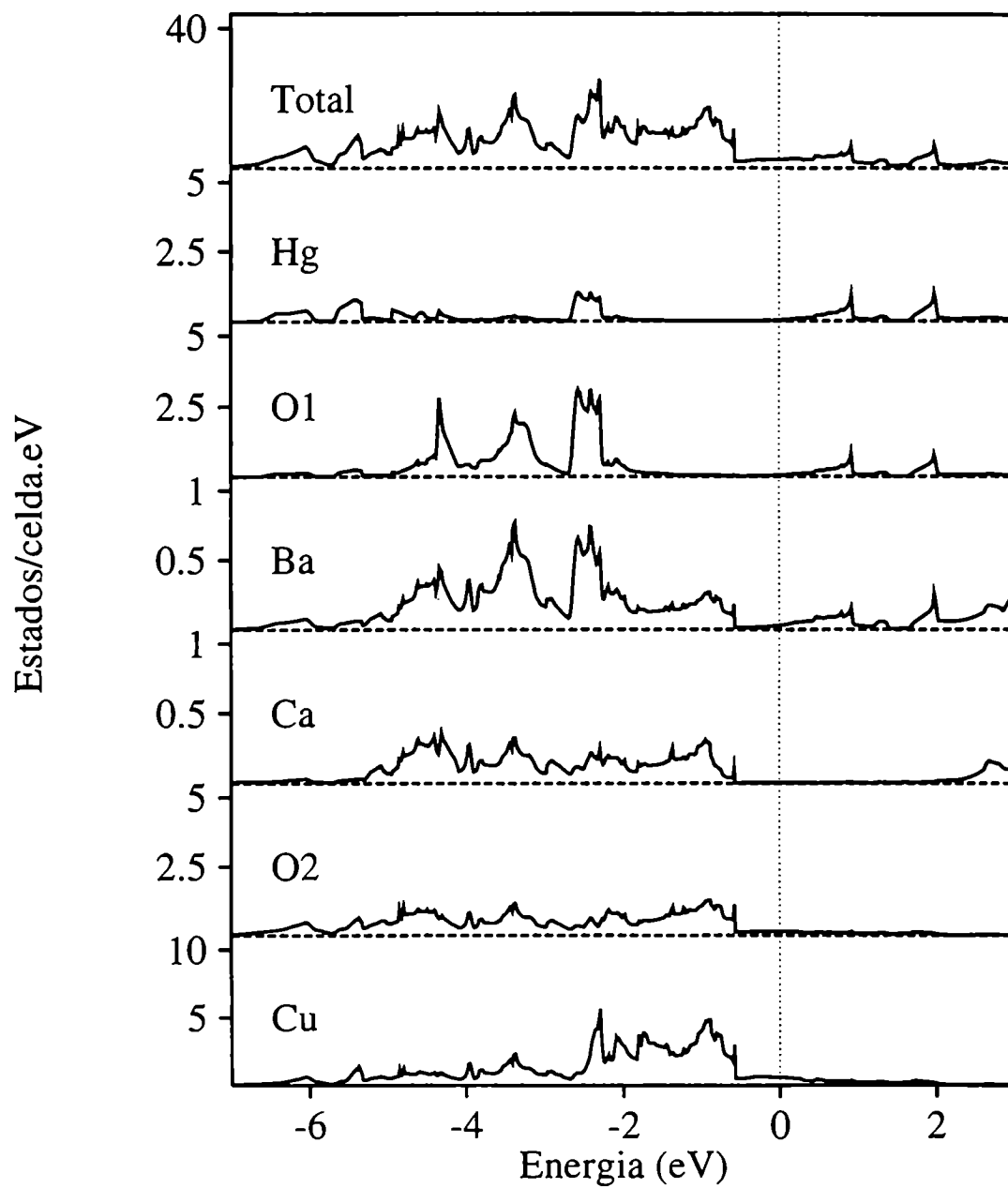


Figura 4.6: Densidades de estados parciales para el compuesto con  $n = 2$

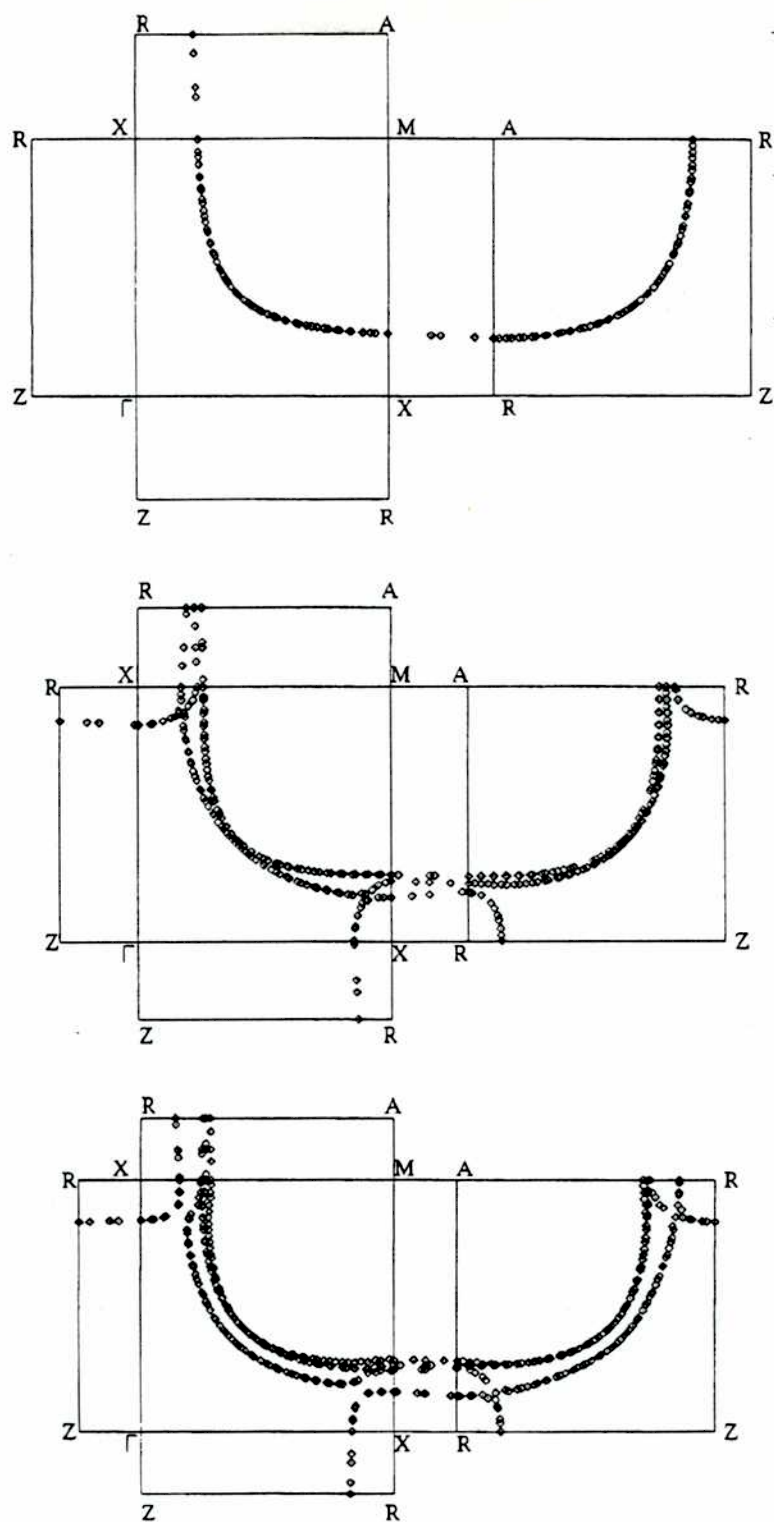


Figura 4.7: Superficies de Fermi para los compuestos con  $n = 1, 2$  y  $3$

a su forma cuadrada. Freeman et al.[63] han calculado cuál debe ser el dopaje equivalente para ubicar el nivel de Fermi en la singularidad, obteniendo resultados que coinciden en buena forma con los valores óptimos en cada caso.

Si bien hasta el momento no se han publicado experiencias que midan la superficie de Fermi o las bandas por fotoemisión, existen dos trabajos que pueden de alguna manera corroborar nuestras predicciones. Por un lado acaba de aparecer uno donde, a partir de experiencias XPS, se obtiene un espectro de fotoemisión integrada en ángulo que se asemeja muy bien con la densidad de estados calculada, aunque los autores deben hacer un corrimiento de 2 eV para poder alinear correctamente los niveles de Fermi [67]. Por otro, experiencias de medición de frecuencias Raman bajo presión han encontrado un comportamiento diferente para el material con uno y tres planos, entendiendo los autores que esta diferencia se debe a la presencia o no de la banda de mercurio cruzando  $E_F$  [68], aunque también podrían deberse a cambios estructurales.

#### 4.3.4 Susceptibilidad electrónica

A partir de las superficies de Fermi expuestas anteriormente es posible hallar la susceptibilidad electrónica que vimos en el capítulo 1,  $\xi(\vec{Q})$ , y su comportamiento con la posición del nivel de Fermi (dopaje).

Nos centraremos primero en el material de un plano, con la superficie de Fermi más sencilla. En la figura 4.8 mostramos el gráfico de la susceptibilidad en función de vectores  $\vec{Q}$  situados en el plano  $x-y$  (debido a la bidimensionalidad no es muy importante la otra dirección) acompañada por la superficie de Fermi calculada, repetida con periodicidad, donde se marcan algunos vectores de importancia. Los valores de  $\xi(\vec{Q})$  se dan normalizados al cuadrado de la densidad de estados en el nivel de Fermi. Como vemos, además de la lógica divergencia en  $\vec{Q} = 0$ , el *nesting* se produce para vectores no triviales y con una fuerte dependencia en el espacio de momentos. Tenemos valores importantes a lo largo de una línea para vectores que se ubican entre  $\vec{Q}_1$  y  $\vec{Q}_2$  y una segunda serie de picos en algunos cercanos a la posición del  $\vec{Q}_3$ . Sin embargo esta situación cambia en forma importante a medida que vamos bajando el nivel de Fermi (dopando) hasta llegar a la singularidad de

van Hove, como se grafica en las figuras 4.9. Como vemos disminuye notoriamente en las direcciones (100) y (010), favoreciendo los vectores paralelos al tipo (110), siendo particularmente apreciable el incremento en  $\vec{Q} = (\pi/a, \pi/a, 0)$ . Vemos que si bien tiene cierta semejanza con las figuras mostradas en el capítulo 1, no son totalmente equivalentes.

Más difícil es el análisis para los otros miembros de la serie ya que la presencia de las restantes secciones en la superficie de Fermi enmascara un poco estos efectos. En las figuras 4.10 vemos las susceptibilidades electrónicas obtenidas para el de dos planos, tanto con el nivel de Fermi original como con el corrido. Allí notamos que a las formas de la figura anterior se le superponen otros picos algo menos intensos y un poco más difíciles de rastrear. Sigue siendo muy marcado el pico hallado anteriormente en  $\vec{Q} = (\pi/a, \pi/a, 0)$ , producto de la singularidad de van Hove .

La principal conclusión que podemos obtener en estos gráficos, y más allá de cualquier teoría específica, es que los vectores disponibles en el espacio de las fases para acoplamiento presentan una dependencia muy grande con  $\vec{Q}$  y que para los tratamientos del tipo de líquidos de Fermi no convencionales, ondas de spin o de carga, deben ser tenidos muy en cuenta. Además presentan una gran sensibilidad a los efectos de dopaje, favoreciendo muy notoriamente a vectores del tipo (110) en estos casos. Una consecuencia de esto es el gran interés por los fonones en borde de zona en esta dirección y también en las inestabilidades de red asociadas con ella.

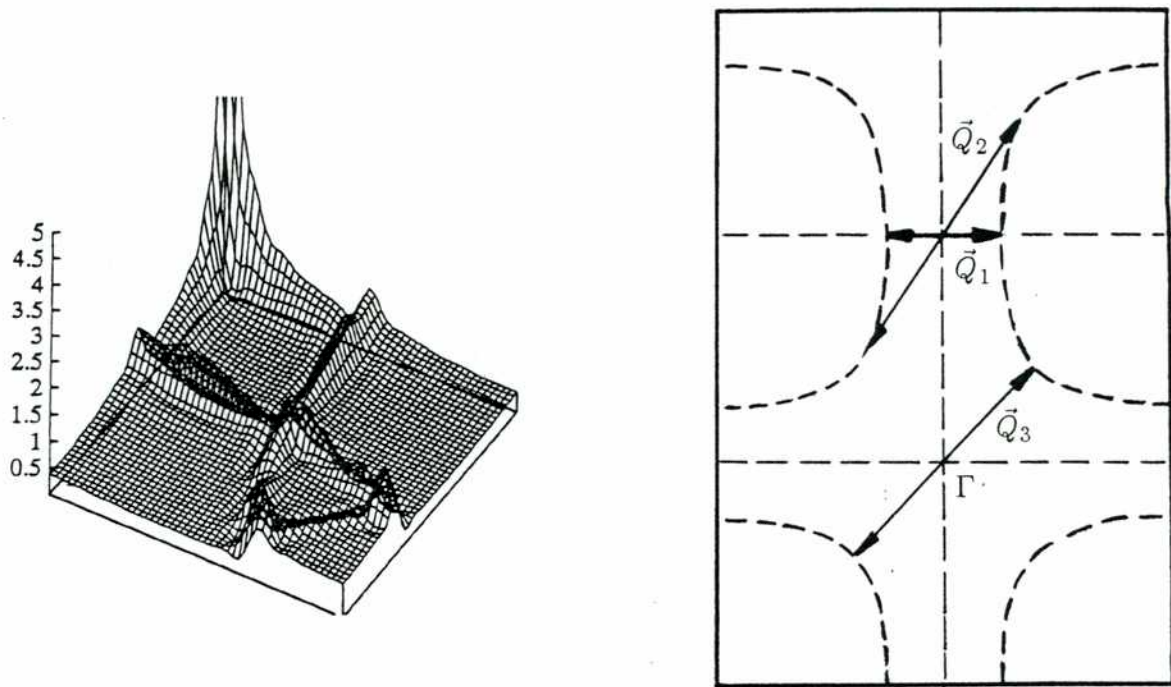


Figura 4.8: Susceptibilidad electrónica para el compuesto de  $n=1$ , normalizada por  $N^2(E_F)$ . En b) se muestran algunos vectores particulares, superpuestos con la superficie de Fermi calculada, que se analizan en el texto.

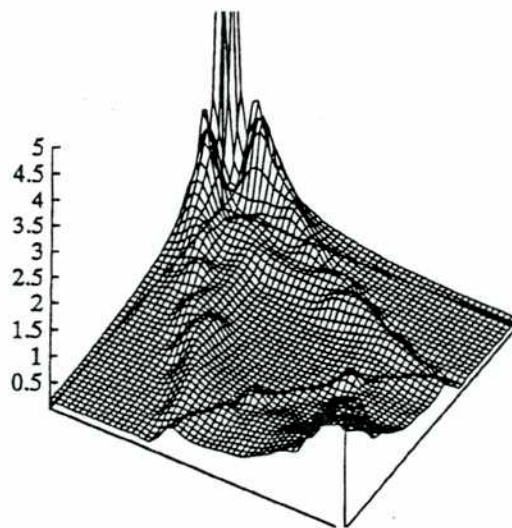


Figura 4.9: Nuevamente la susceptibilidad electrónica, similar al gráfico anterior, pero esta vez con el nivel de Fermi corrido hasta tocar la primera singularidad de van Hove.

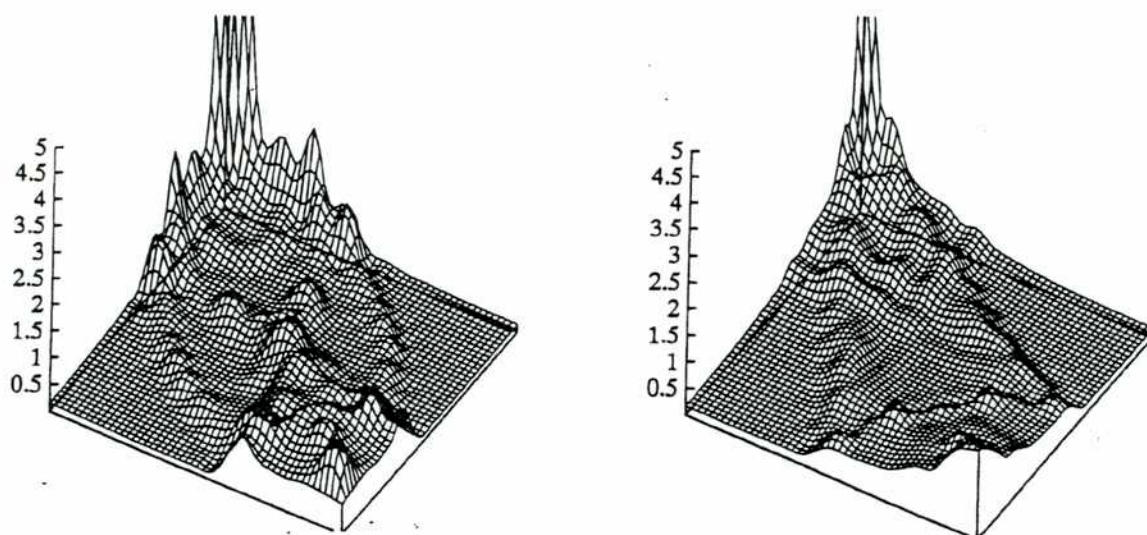


Figura 4.10: Susceptibilidad electrónica para el compuesto de dos planos: a) con el nivel de Fermi original, b) con el nivel de Fermi corrido hasta tocar la singularidad de van Hove

#### 4.4 Frecuencias de oscilación de los oxígenos apicales.

El estudio de las frecuencias de oscilación, así como también su comportamiento con la presión y la temperatura, brinda una buena herramienta para estudiar tanto las uniones atómicas como la importancia de los distintos acoplamientos. Muchas de estas ideas se podrán obtener a partir de estudiar las semejanzas y diferencias con otros sistemas similares.

Estos materiales cristalizan todos en una estructura del tipo  $P4/mmm$  ( $D_{4h}$ ), dependiendo el número de modos de oscilación del número de planos de Cu-O. Así para el de  $n = 2$  tendremos un total de 36 modos normales: 15 observables Raman (cuatro  $A_{1g}$ , uno  $B_{1g}$  y cinco modos degenerados  $E_g$ ), 20 infrarrojos (cinco  $A_{2u}$ , 6 degenerados  $E_u$  y 3 acústicos) y 1 silencioso. De todos estos hay uno muy particular, ya que presenta un pico muy pronunciado y que está presente en toda la serie casi a la misma frecuencia,  $585 \text{ cm}^{-1}$ . Este es un valor muy alto si se lo compara con los sistemas afines, como Y123 o los de talio, donde se encuentran



entre 480 y 530  $\text{cm}^{-1}$ .

En una primera estimación se pensó que, como en aquellos, podía deberse a alguna oscilación que involucre a los oxígenos apicales, en este caso asociados con los átomos de mercurio. De allí que siguiendo esta idea nosotros hemos encarado el cálculo de esta frecuencia a partir de nuestro método de “fonones congelados”.

Para ello hemos desplazado los átomos, con la simetría adecuada, en pasos de a 0.0095 constantes de red, hacia ambas direcciones, resolviendo como antes en cada caso el problema autoconsistente completo. Lo hemos hecho para los materiales con 1 y 2 planos y en una primera aproximación sin completar el resto de la matriz dinámica.

En la gráfica 4.11 podemos ver la curva obtenida para el de  $n = 2$ , obteniendo una frecuencia de 570  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que el valor hallado para el de uno fue de 580  $\text{cm}^{-1}$ .

Como vemos existe un gran acuerdo respecto al experimento, lo que a su vez nos permite suponer que este modo está en buena medida desacoplado de los restantes  $A_{1g}$ .

La respuesta a por qué este modo oscila a la misma y a tan alta frecuencia independientemente del compuesto nos lo da la gráfica 4.12. Allí mostramos las cargas de valencia para un plano (110), y como vemos entre el oxígeno apical y el mercurio aparece una marcada covalencia, casi formando una molécula independiente, entendiendo entonces nuestros interrogantes.

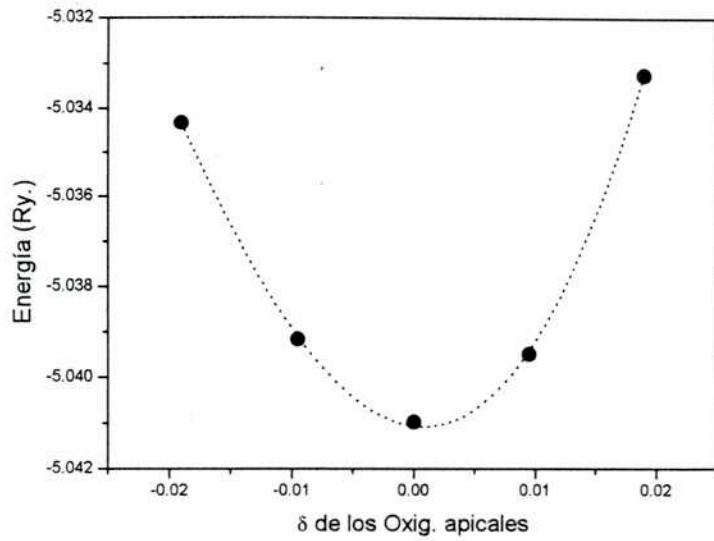


Figura 4.11: Energía total en función del apartamiento del oxígeno apical para el modo  $A_{1g}$ .

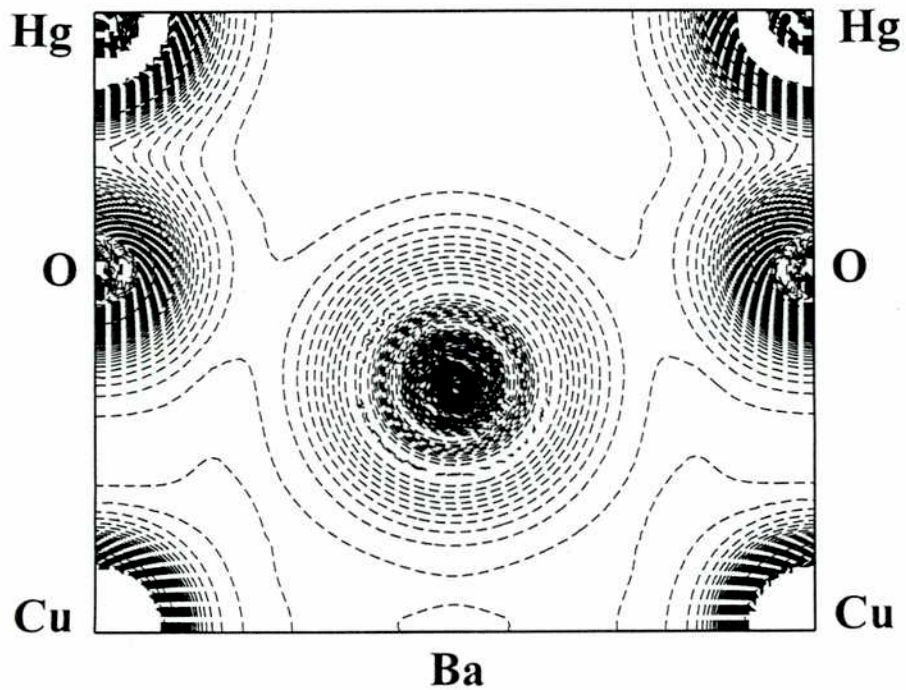


Figura 4.12: Gráfico de densidades de cargas de valencia para un plano (110)

# Capítulo 5

## Superconductores de Bismuto

### 5.1 Introducción

Los superconductores de bismuto forman una de las familias más estudiadas entre los cupratos, tanto desde el punto de vista de la comprensión de la superconductividad como de sus aplicaciones. Fueron, junto con los materiales de talio, de los primeros en pasar la barrera de los 100 K y son de los preferidos en el estudio de posibles usos tecnológicos. El dominio de las técnicas de cristalización alcanzado en estos momentos ha permitido la obtención de muy buenas muestras y la realización de experiencias muy detalladas, que van desde las básicas de fotoemisión a las aplicadas con el estudio de vórtices columnares y corrientes críticas.

En el último par de años han aparecido una serie de trabajos muy precisos, especialmente de experimentos de fotoemisión resuelta en ángulo (ARPES), que han dado para discutir a los interesados en estudiar las propiedades electrónicas básicas de estos materiales. En ellos se observaba la presencia de una banda con muy poca dispersión en las cercanías del nivel de Fermi, y en una determinada región del espacio recíproco, y diferencias importantes respecto a la forma de la superficie de Fermi esperada. Estas mediciones chocaban con los primeros cálculos basados en LDA, que no encontraban este comportamiento, y sí parecían favorecer los realizados con Hamiltonianos modelo, del tipo t-J y similares, aunque con parámetros ajustados *ad hoc*. Nuevamente la pregunta de cuál es un buen punto de partida para el estudio de estos compuestos salió a flote. Como ya dijimos hay un consenso general de que la estructura electrónica de los cupratos no podrá

explicarse completamente ni con un formalismo de electrones deslocalizados y bandas ni con un modelo de muchos cuerpos por demás idealizado (ya que hasta ahora es lo único resoluble), y dadas las dificultades actuales, formales y computacionales, en desarrollar una teoría general que incluya a ambos límites, es necesario avanzar en el debate sobre cuál esquema conviene tomar como punto de partida, para luego completar la teoría tomándolo como base. Los cálculos de bandas a partir de primeros principios han obtenido un gran apoyo a partir de sus predicciones sobre la forma de la superficie de Fermi en  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_7$  y sus antecedentes en los más diversos materiales, como hemos visto en los capítulos anteriores, pero también presentaron serios problemas al no poder describir adecuadamente el comportamiento aislante antiferromagnético de algunos de estos compuestos en su estado puro.

Sin embargo, hay algunos elementos que pueden modificar la interpretación de los resultados y que no estuvieron tenidos en cuenta en aquellos cálculos. En primer lugar, estos materiales tienen una estructura cristalina sumamente complicada, ya que presentan una inconmensuración estructural muy notoria, siendo además bastante común el reemplazo posicional de iones en su composición. Sumado a esto, la técnica de medición, fotoemisión, toma sus resultados de los primeros 5 a 20 Å a partir de la superficie, del orden de la altura típica de una celda unidad, lo que obliga a preguntarse hasta dónde es importante su influencia en las conclusiones que de ella puedan sacarse.

En esta parte de nuestro trabajo hemos realizado un estudio muy detallado sobre los dos primeros compuestos de la serie y particularmente del de un sólo plano de Cu-O, el Bi-2201, por ser el más sencillo y sin embargo tener todas las componentes que creemos fundamentales para entender la influencia de los distintos efectos. Nuestra intención es ver hasta que punto su consideración reconcilia los cálculos de bandas con estas mediciones.

## 5.2 Estructura cristalina y método de cálculo.

La superconductividad en el sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O fue identificada por primera vez por Maeda y col. en 1988 [6], convirtiéndose a partir de entonces en uno de los más tradicionales “*high T<sub>c</sub>*”. La fórmula básica general de la familia es  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  (o más sintéticamente  $\text{Bi-}22n(n-1)$ ), donde, como siempre,  $n$  denota el número de planos Cu-O. Hasta el momento se han podido sintetizar sólo los tres primeros miembros de la serie, cuyos ordenamientos atómicos se muestran esquemáticamente en la figura 5.1. En ciertos casos la estructura puede presentar dopajes, básicamente de plomo en los sitios de bismuto, para facilitar su estabilización, cosa imprescindible en el caso de  $n = 3$ , como también reemplazos de átomos de Bi en los sitios de Sr, lo que da un complicado juego de cargas y valencias químicas. Las temperaturas de transición obtenidas son, como en el resto de las familias de superconductores, crecientes con el número de planos (hasta 3) de aproximadamente 10, 85 y 110 K para  $n = 1, 2$  y 3 respectivamente.

En la gráfica pueden verse claramente los  $n$  planos de Cu-O formando un bloque, separados entre sí por átomos de Ca (si  $n > 1$ ) y entre ellos por planos de Sr-O y de Bi-O, obteniéndose los sucesivos elementos, al igual que los superconductores de mercurio, a partir de la colocación de bloques de *infinite layers* entre los planos de la estructura base. Las mediciones más precisas nos dicen que tanto el plano de Cu-O como el de Bi-O no presentan una ondulación muy marcada, como en el caso del Y123. En similitud con las restantes familias aquí también tenemos una variación en la coordinación del átomo de cobre con el número de planos, que pasa de estar coordinado octaédricamente, en el primer compuesto, a piramidal en el segundo, y una combinación de piramidal en dos planos y cuadrada en el restante para  $n = 3$ .

Sin embargo la estructura real no es tan simple como la graficada. Estudios muy detallados han mostrado, ya casi desde su descubrimiento, que el sistema presenta una inconmensuración diagonal, haciendo que no sea posible su descripción en base a una celda unitaria. Dependiendo de la precisión buscada en los cálculos

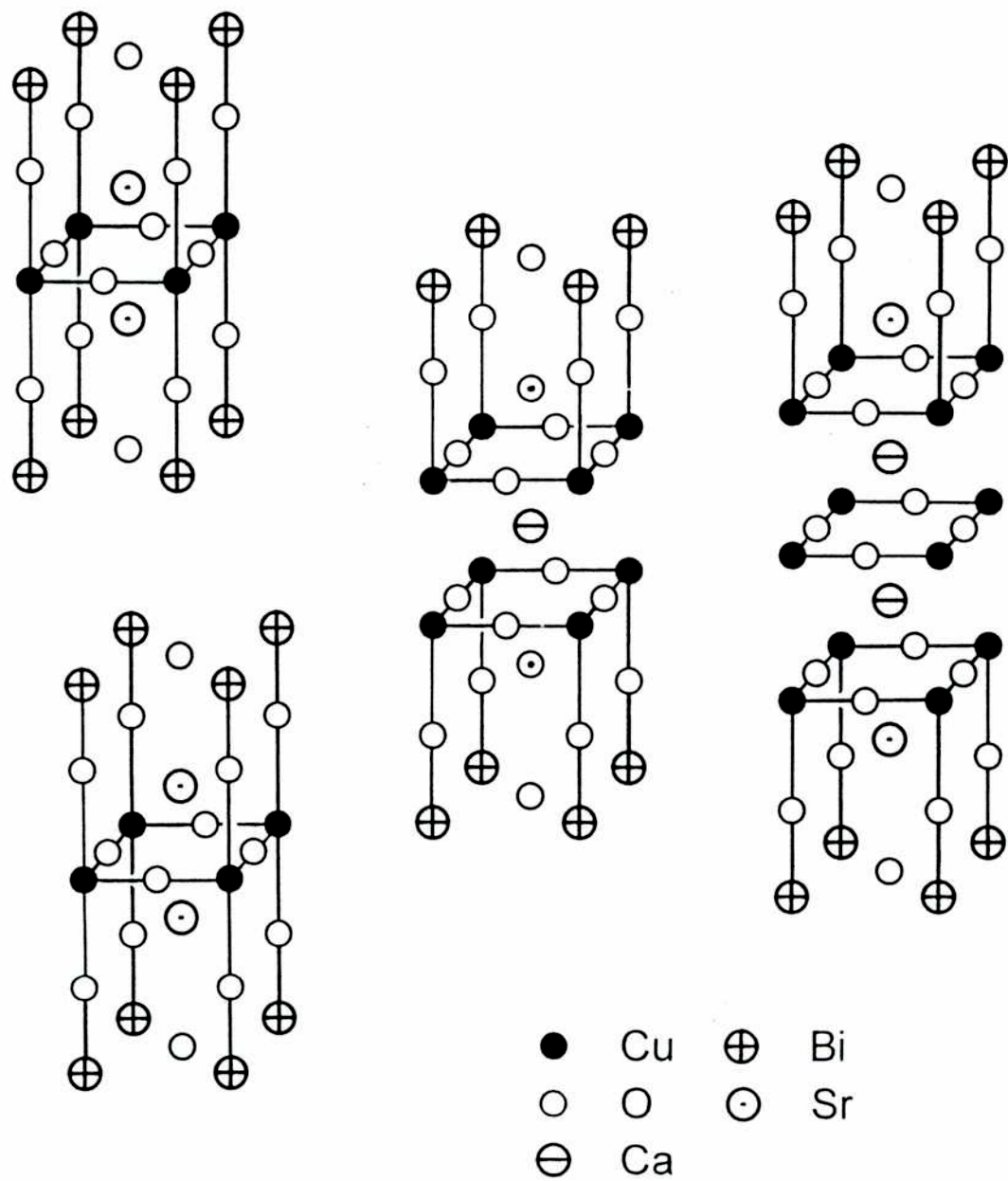


Figura 5.1: Estructura cristalina esquemática de los tres primeros miembros de la familia Bi-22n(n-1)

se acostumbra a simular este efecto recurriendo a una celda aproximada, en general con más de una fórmula unidad. En el caso del Bi-2201 se vió que es suficiente con tomar una ligeramente ortorrómbica, de tamaño  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ , mientras que para el Bi-2212 es necesario una bastante mayor, de  $\sqrt{2} \times 5\sqrt{2}$ , a fin de obtener una representación aceptable. A pesar de esto, en la mayoría de los cálculos de bandas realizados hasta ahora se hizo la simplificación de tomar una celda tetragonal, en este caso centrada, con las posiciones atómicas promediadas. Para el Bi-2201, Torardi et al.[69] han podido refinar esta estructura ortorrómbica, notando algunas diferencias apreciables respecto a su aproximación, especialmente en la coordenada  $\hat{z}$  de los oxígenos apicales y que llegan a los décimos de Å.

Nosotros tomaremos para la mayoría de nuestros cálculos la celda tetragonal centrada con valores promedio y sólo al considerar la inconmensuración la sugerida por Torardi et al., con el objetivo de estudiar la influencia de un efecto cada vez. Esta estructura simplificada tendrá un parámetro de red,  $a$ , de 3.80 y 3.83 Å para los dos primeros miembros de la serie, mientras que el  $c$  seguirá una secuencia aproximada de  $(12.3 + n \times 3.15)$  Å. Las posiciones atómicas para cada uno de los compuestos se muestran en la tabla 5.1, en función del parámetro de red correspondiente.

Consideraciones previas de cargas de valencia química dan una asignación de  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{O}^{-2}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Bi}^{+3}$ , lo que produce que el plano Bi-O tenga carga neta +1, explicando así el gran apartamiento entre capas vecinas de Bi-O, de casi 3.8 Å, el doble que el promedio entre otros planos del material.

Como en los anteriores capítulos, los cálculos se realizaron con el método LMTO, versión *full potential* relativista, con dos paneles y una base de triple  $\kappa^2$  para la representación de las funciones de onda y doble para el desarrollo de la carga fuera de las esferas. Los primeros fueron fijados en  $-0.7$ ,  $-1.00$  y  $-2.3$  Ry. y los segundos en  $-1.0$  y  $-3.0$  Ry; el primero de estos valores es notablemente mayor que en los demás materiales estudiados, para lograr una correcta representación de la carga fuera de las esferas, en particular en el caso del estudio de superficies, comprobándose su no influencia en el cálculo de volumen.

En todos los cálculos hemos tomado los siguientes orbitales de valencia: 5s y

Tabla 5.1: Posiciones atómicas para los compuestos de Bi-2201 y Bi-2212, dadas en función del parámetro de red de cada caso, y tamaños de las esferas *muffin tin* correspondientes (en unidades atómicas).

	x	y	z Bi-2201	z Bi-2212	RMT
			a = 7.1732	a = 7.2376	
			c/a= 3.2433	c/a=4.0326	
Cu	0.00	0.00	0.0000	± 0.4379	1.95
Sr	0.50	0.50	± 0.4003	± 0.8799	3.30
Bi	0.00	0.00	± 1.1934	± 1.6042	2.15
Ca	0.50	0.50	—	0.0000	2.85
O1	0.50	0.00	0.0000	± 0.4113	1.55
O2	0.50	0.50	± 1.2033	± 1.5969	1.55
O3	0.00	0.00	± 0.6661	± 0.9678	1.55
E	0.50	0.00	± 1.6227	2.0163	2.52
E1	0.50	0.00	± 0.9724	± 1.3850	1.75
Ea	0.00	0.00	—	0.0000	1.20

4p para Sr; 4s y 3p para Ca; 6s, 6p y 5d para Bi; 4s, 4p y 3d para Cu y 2s y 2p para O. En un segundo panel, de electrones de *semicore*, se consideraron los orbitales 3s y 3p para Cu; 4s para Sr; 3s para Ca y 5p para Bi. Para obtener un llenado del espacio aceptable se debieron incorporar dos tipos de esferas vacías, sin funciones base, una entre los planos de Bi-O de celdas vecinas (E) y otra entre planos de Sr-O y Bi-O (E1), además de la ya considerada en los mercuratos y los *infinte layers*, vecina al átomo de Ca en el compuesto de  $n = 2$ . Los radios de las esferas consideradas también se dan en la tabla 5.1, obteniéndose un factor de llenado de 61 y 58 respectivamente.

Para el cálculo del nivel de Fermi y densidades de estados se utilizó el método de los tetraedros, con 256 puntos en el sector irreducible de la primera zona de Brillouin para el caso de dos planos, y de hasta 1728 en el de uno. En los casos particulares, inconmensuración y superficies, realizados sólo para el compuesto con un plano, estos valores debieron ser reducidos hasta 256 y sólo 45 respectivamente (notar que en último caso las matrices a diagonalizar autoconsistentemente fueron de  $525 \times 525$ ), cambiándose la simetría por la correspondiente a cada situación.



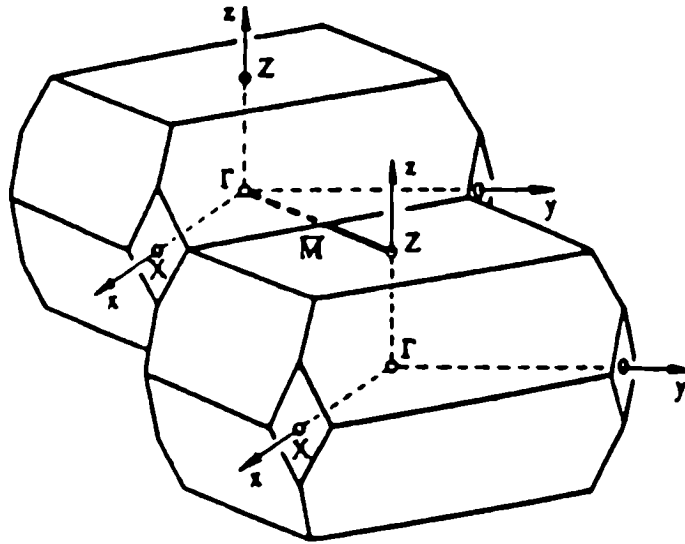


Figura 5.2: Esquema de la primera zona de Brillouin para una estructura tetragonal centrada (Se muestran dos celdas contiguas para facilitar la comprensión de las direcciones posteriormente graficadas)

En la figura 5.2 se muestra un esquema de la primera zona de Brillouin para la estructura tetragonal centrada (BCT), junto con la nomenclatura de los puntos de alta simetría que utilizaremos en el resto del capítulo.

### 5.3 Estructura electrónica

Los primeros cálculos de estructura electrónica para estos materiales aparecieron poco después de su descubrimiento con los trabajos de Freeman y Mattheiss, realizados para el compuesto de dos planos [70, 71].

Las estructuras de bandas calculadas por nosotros para los compuestos de  $n = 1$  y  $2$ , en algunas direcciones particulares del espacio recíproco, pueden verse en las figuras 5.3 y 5.4.

Estas coinciden muy bien con los cálculos previos para el de dos planos, pero presentan algunas pequeñas diferencias para el de uno.

Se ven, en cierta medida, muchas de las características comunes a casi todos

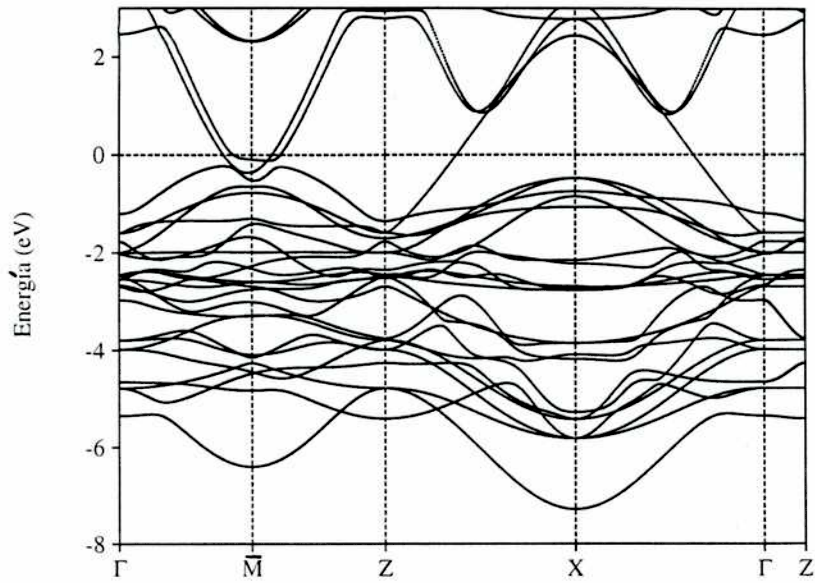


Figura 5.3: Estructura de bandas para el Bi-2201.

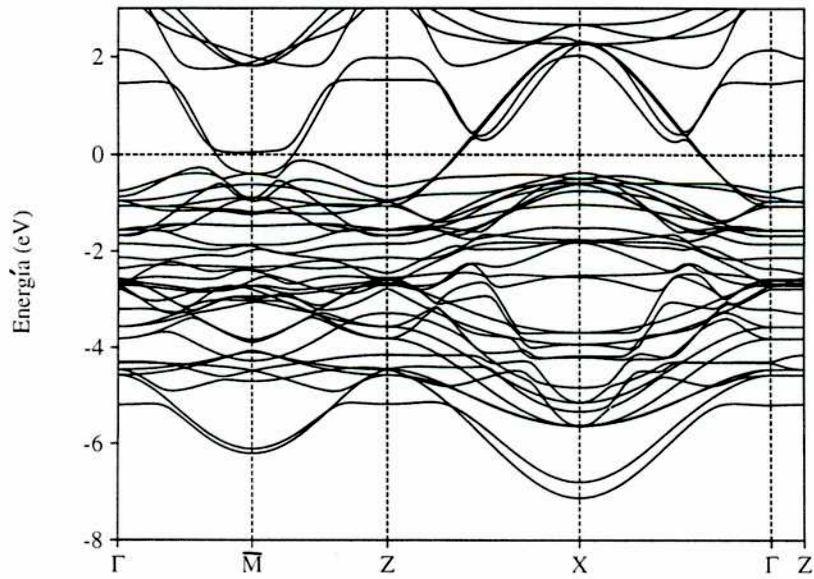


Figura 5.4: Estructura de bandas para el Bi-2212

los cupratos y que ya advertimos en los otros compuestos estudiados.

Hay una gran cantidad de bandas de valencia, 23 y 34 en cada caso, extendidas por unos 9 eV y de carácter principalmente  $\text{Cu}(3d) - \text{O}(2p)$ , y una relativamente simple estructura cercana al nivel de Fermi, con sólo 3 bandas que lo cruzan. Las bandas desocupadas sobre el mismo tienen una contribución importante de  $\text{Bi}(6p)$ , mientras que las de  $\text{Bi}(6s)$ ,  $\text{Sr}(4p)$  y  $\text{O}(2s)$  se ubican muy por debajo, a unos -11, -16 y -17 eV respectivamente.

Aquí también tenemos una gran bidimensionalidad electrónica, especialmente cerca de  $E_F$ , con una dispersión máxima a lo largo del eje  $\hat{c}$  de unos 0.2 eV, y en especial en el punto  $\bar{M}$ , donde es menor a 0.05 eV.

Dos tipos de bandas se ubican cerca del nivel de Fermi, la tradicional en los cupratos,  $\text{Cu } d(x^2 - y^2) - \text{O } p(x, y)$  de los planos Cu-O, y dos derivadas de los planos de Bi-O. Estas últimas lo cruzan sólo en las cercanías del punto  $\bar{M}$  y en principio representarían combinaciones antiligantes de los Bi  $p(x, y)$  y los O  $p(x, y)$ . Ambos grupos tienen simetrías diferentes, producto tanto de las distintas ligaduras que las componen como de la diferente coordinación local de sus elementos. Su interacción crea una zona de características particularmente planas, con una fuerte presencia de los orbitales del plano Cu-O en los estados más cercanos a  $E_F$ . Un análisis más detallado de los autovectores de cada banda se ve en la figura 5.5 donde mostramos una ampliación de esta zona, para el Bi-2201, y pueden verse tanto las bandas originales como las diferentes contribuciones de los orbitales del cobre y del bismuto y donde se nota claramente la transferencia de características entre las bandas. Este resultado es muy similar al mostrado por Matthies para el sistema de dos planos anteriormente, pero que no se señala en otros trabajos. La gráfica de densidades de cargas en algunos planos nos permitirá observar mejor dichas uniones. En las figuras 5.6 vemos las correspondientes al plano de Bi-O, que deberá compararse con las mostradas anteriormente para el de Cu-O, y otra del plano (110), que permite ver la unión de varios átomos, entre ellos la relativa covalencia entre el átomo de bismuto y el oxígeno apical.

En la gráfica 5.7 vemos las superficies de Fermi obtenidas, notando en ambos casos la presencia de dos sectores electrónicos, creados por las bandas de Bi-O

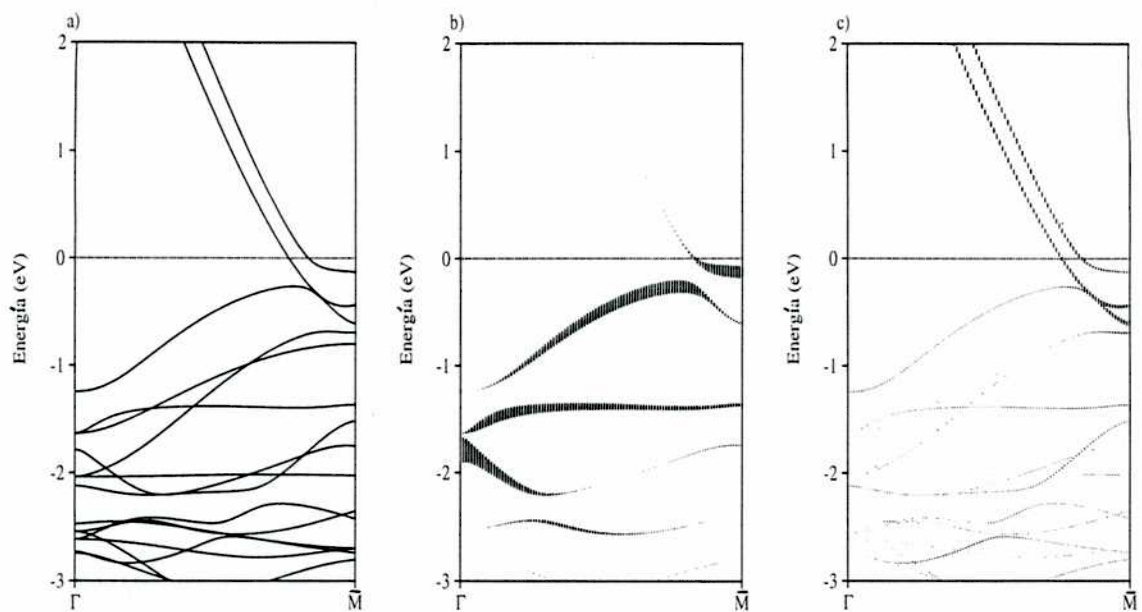


Figura 5.5: Ampliación de la estructura de bandas para el Bi-2201, en la región  $\Gamma$ - $\bar{M}$ . a) bandas originales, b) contribución del orbital Cu  $d(x^2 - y^2)$  y c) de los Bi  $p$ .

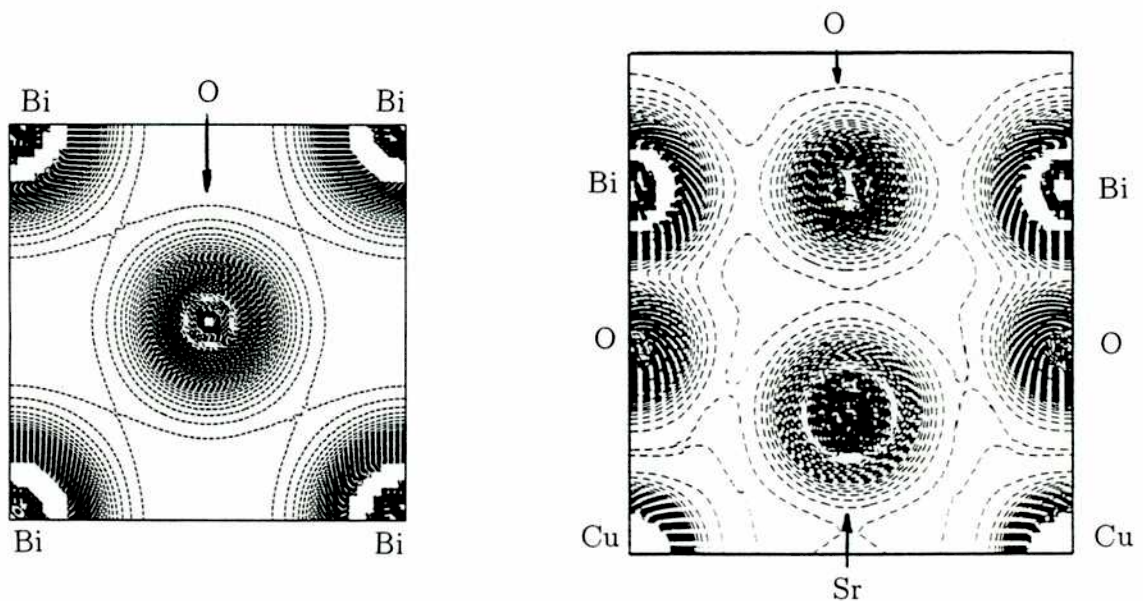


Figura 5.6: Densidades de cargas de valencia, a) en el Bi-O y b) en un plano (110). Las líneas están separadas por  $0.02 \text{ e/au}^3$

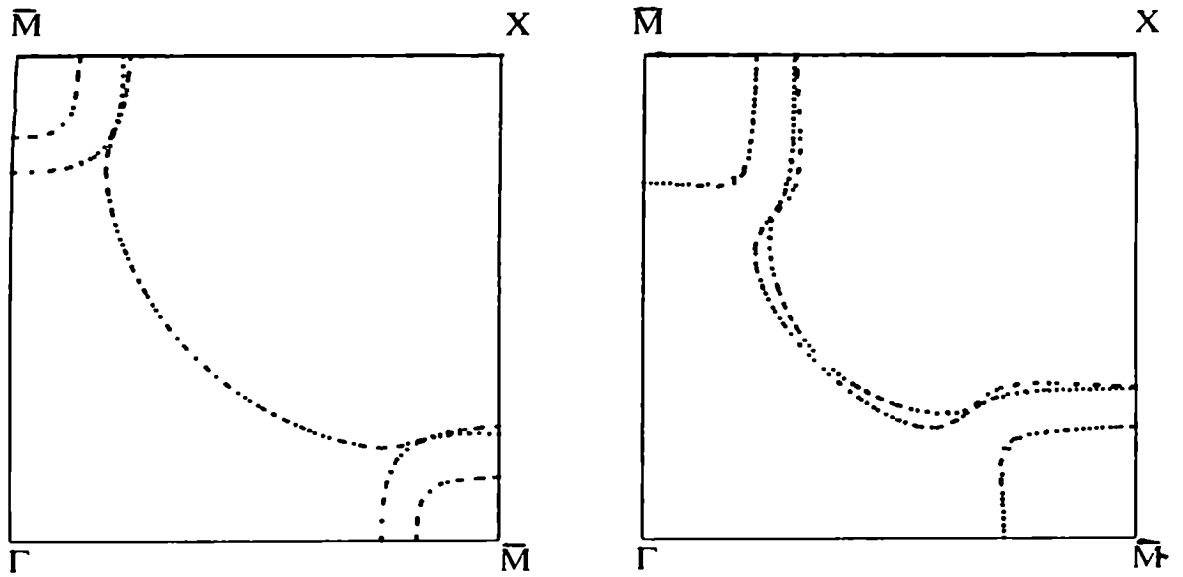


Figura 5.7: Superficies de Fermi a) para el Bi-2201 y b) para el Bi-2212

descendentes, que se agregan a las formadas por los orbitales del plano Cu-O.

El gráfico de las densidades parciales de estados (figura 5.8) nos muestra, como siempre, la presencia de una cuasi-singularidad de van Hove del plano Cu-O, cercana al nivel de Fermi, aunque esta vez mucho más disimulada por el efecto anterior, y una contribucion relativamente baja de estados de Bi, pero apreciable. El átomo de Sr, al igual que el de Ca cuando está presente, se comporta de forma casi totalmente iónica y da poca contribución a los estados de valencia. Como en los otros cupratos hay una relativamente baja densidad de estados en el nivel de Fermi aunque mayor que en el caso de los mercuratos debido a la presencia de esta banda plana, de 1.5 y 1.8 estados/eV.celda. Cu, para cada uno. Siguiendo visto en capítulos anteriores, estos gráficos nos ayudan a discernir el tipo de enlace entre los elementos, ya que mientras las densidades parciales del cobre y del oxígeno muestran picos en lugares similares, indicando covalencia, los picos del bismuto y del oxígeno respectivo no parecen estar correlacionados, indicando la mayoritaria ionicidad de la unión, que también se veía en los gráficos de densidades de cargas.

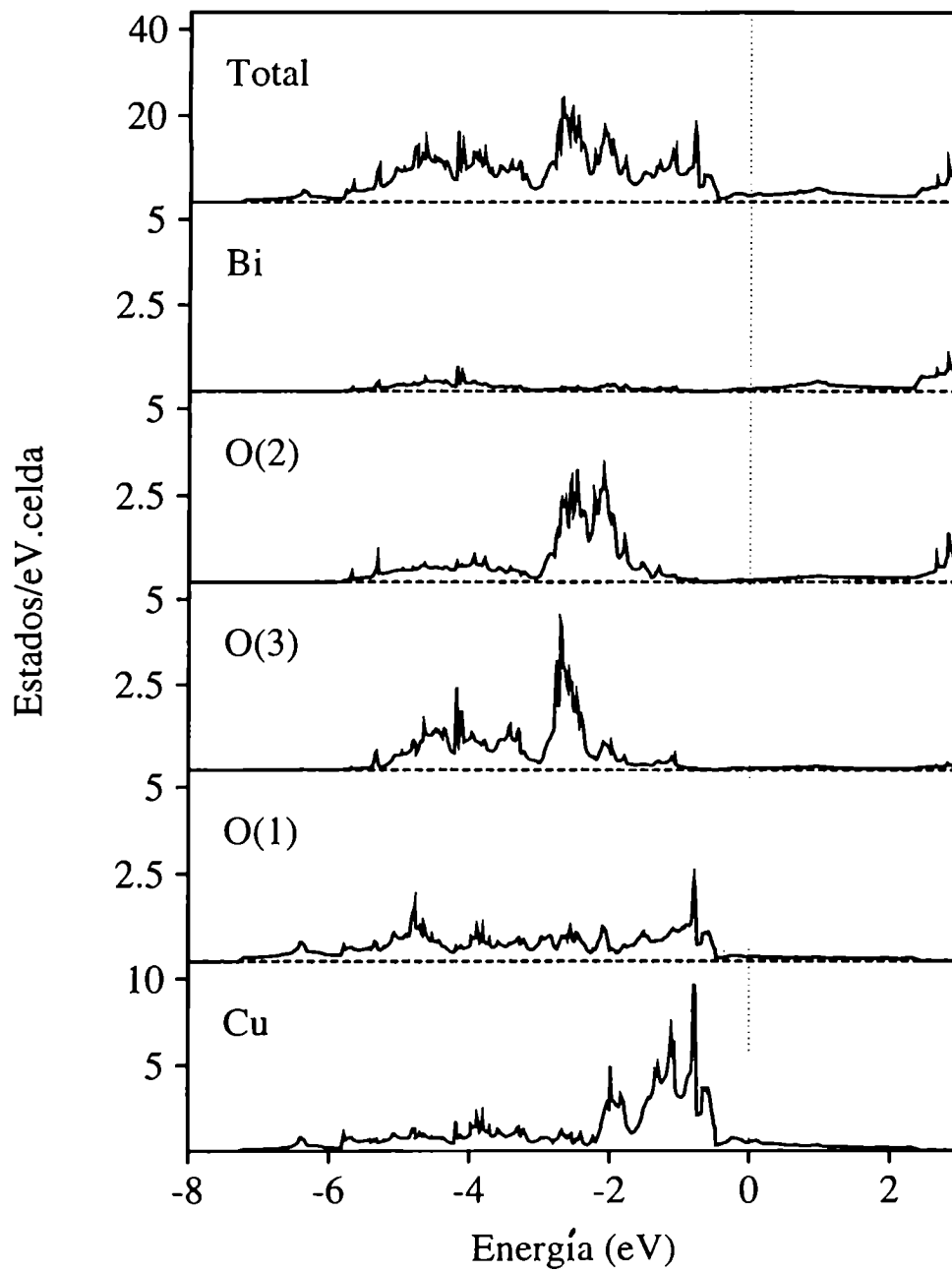


Figura 5.8: Densidades de estados parciales para el Bi-2201

## 5.4 Experiencias de fotoemisión

Las técnicas de más utilidad en la medición de propiedades electrónicas en los últimos tiempos han sido las de fotoemisión; son las que brindan la información más precisa y también las que más se han desarrollado. De allí que debemos hacer un repaso sobre su funcionamiento para poder realizar las comparaciones adecuadas con nuestros resultados.

Cuando un fotón de la energía suficiente incide sobre una muestra puede arrancar algunos de los electrones de la misma. El estudio de la energía de los electrones emitidos es llamado espectroscopía de fotoemisión (PES, *photoemission spectroscopy*). Un diagrama esquemático de los niveles de energía para un sólido cristalino y su comportamiento en una experiencia de fotoemisión se muestra en la figura 5.9. Como sabemos los valores de energía muy cercanos por debajo del nivel de Fermi formarán una banda, mientras que los de niveles internos tendrán un valor definido,  $E_C$ . Cuando la energía de radiación de los fonones,  $h\nu$ , incide en el sólido, algunos electrones con energía cinética  $K$  serán emitidos de acuerdo a la fórmula de Einstein,

$$K = h\nu - E - \phi \quad ,$$

donde  $E$  será la energía del estado electrónico particular y  $\phi$  la función trabajo del cristal (típicamente de unos 2-5 eV). Los electrones con energía cinética mayor que un valor dado serán colectados con el uso de un potencial retardador, brindado por una grilla ubicada entre la muestra y el detector. La cantidad de electrones que lleguen al detector será proporcional al número de estados ocupados con esa energía  $E$ , pesado por la influencia de relativamente complicados elementos de matriz, que dependerán fuertemente del orbital estudiado. Si la recolección se realiza en todas las direcciones estaremos hablando de espectroscopía integrada en ángulo (IPES) y el número de electrones obtenidos será proporcional a la densidad total de estados.

Dependiendo de la energía de los fotones utilizados y el uso dado, esta espec-

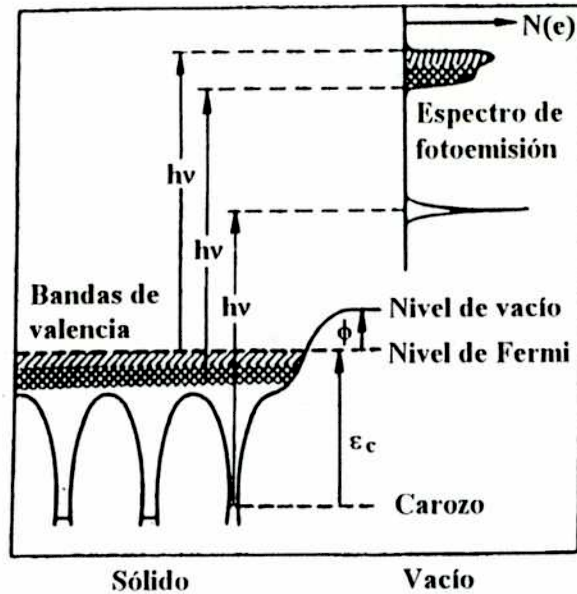


Figura 5.9: Esquema de una experiencia de fotoemisión, mostrando como actúa un haz de fotones sobre un cristal, excitando electrones de valencia o carozo según se trate.

troscopía ha sido llamada de muchas formas. Cuando  $h\nu$  corresponde a rayos X blandos ( $\sim 1$  keV) se la llama XPS (*X-ray photoemission spectroscopy*) o ESCA (*electron spectroscopy for chemical analysis*). Las primeras mediciones de PES fueron realizadas con una lámpara de resonancia de He ( $h\nu = 21.2$  eV) y se la llamó UPS (*ultraviolet photoemission spectroscopy*). En estos momentos la mayoría de las mediciones se llevan a cabo con luz sincrotrón, que brinda haces intensos sobre un rango extremadamente ancho de energías y con un ajuste muy fino a su frecuencia.

En experimentos PES, si bien la luz puede penetrar una distancia considerable en la muestra, los fotoelectrones emitidos serán fuertemente dispersados y absorbidos por el cristal, de allí que los colectados provendrán sólo de unos 5-20 Å de la superficie. Debido a esta sensibilidad, en metales o semiconductores se realizan complicados esquemas de reciclado, tales como bombardeos con iones de baja energías y posteriores recocidos térmicos. En los superconductores esto no es posible debido a la extrema sensibilidad de las muestras al tratamiento realizado (migración de oxígeno hacia la superficie, por ejemplo) por lo que las experiencias



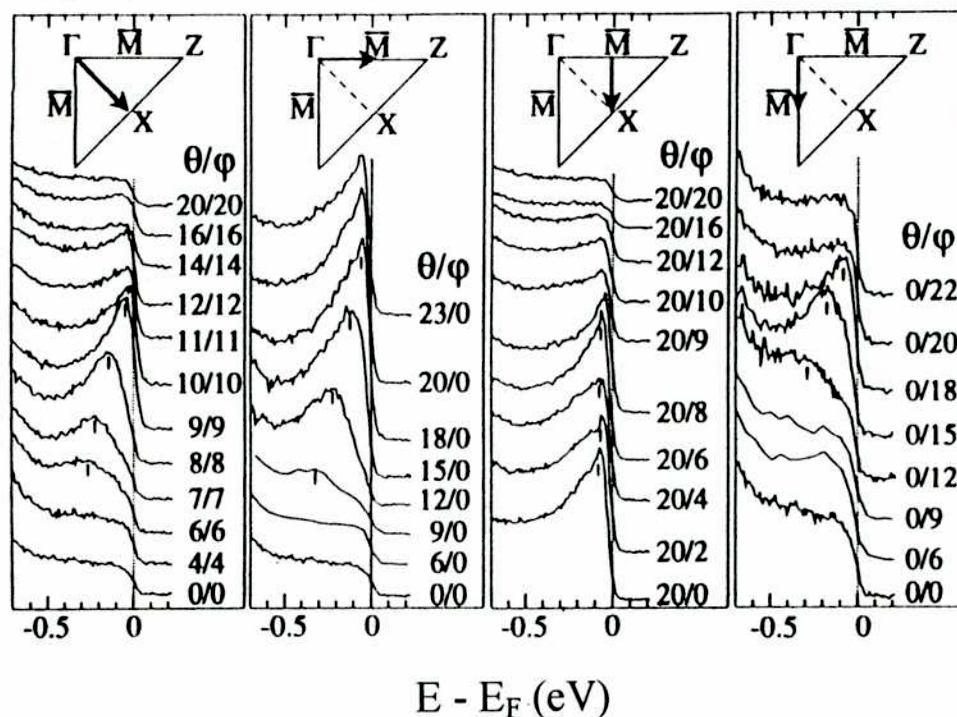


Figura 5.10: Serie de mediciones de experiencias ARPES en Bi-2212, para la dirección indicada.

deben realizarse completamente en cámaras de ultra alto vacío (incluido el corte).

En la espectroscopía resuelta en ángulo (ARPES) se utiliza el hecho de que la componente del momento paralelo a la superficie del sistema fotón-electrón se conserva, no así la perpendicular ya que el fotoelectrón transfiere algo de ella al cristal cuando escapa a través de la barrera de superficie. Regulando los ángulos de incidencia, respecto a la normal a la muestra y a uno de sus ejes en el plano (los conocidos  $\theta$  y  $\varphi$ ), se podrán medir los estados de energía para cada componente del momento paralelo a la superficie de la muestra, o sea las bandas de energía. El ejemplo de un espectro obtenido para varios puntos en una dirección del espacio recíproco en experiencias ARPES puede verse en la figura 5.10.

Los bismutatos resultaron ser de los mejores superconductores para realizar estas mediciones, y aunque las experiencias son difíciles de llevar a cabo, fueron mucho más analizados que los restantes materiales. Con esta técnica se han medido tanto bandas de energías y densidades de estados del estado normal como

también se intentó vincularla con algunas propiedades superconductoras como la anisotropía del parámetro de orden.

Uno de los primeros estudios hechos por fotoemisión en los cristales de bismuto con suficiente precisión se realizó para el compuesto de dos planos, en 1990, y se debe a Olson et al.[72]. En él se midieron dos direcciones del espacio recíproco, la  $\Gamma X$  y la  $\Gamma\bar{M}$  (figura 5.11). En la primera veían claramente una densidad espectral correspondiente a una banda cruzando el nivel de Fermi en una posición 0.31 del segmento, muy de acuerdo con nuestros resultados, pero con una pendiente bastante menor que la que hallamos. En la segunda encontraban una banda con muy poca dispersión, ubicada alrededor del punto  $\bar{M}$ . Los autores estimaron que por su precisión el resultado comparaba muy bien con el obtenido por LDA, indicando que las diferencias podían deberse a una eventual renormalización producto de correlaciones. En esta misma línea se encuentran varios trabajos de Yu y Freeman [73]. Un resultado experimental similar fue hallado posteriormente por Dessau et al.[74], pero esta vez realizado con mucha mayor precisión, agregando más puntos a sus mediciones permitiéndoles barrer casi toda la primera zona de Brillouin. Sus resultados experimentales en las zonas de mayor interés se grafican en la figura 5.12 donde se muestra un resumen de sus principales conclusiones en las cercanías del nivel de Fermi. Allí, a las mencionadas coincidencias con la estructura de bandas en la dirección  $\Gamma$ -X del volumen, se le suma que en las proximidades del punto  $\bar{M}$  sólo pueden observar una banda cruzando el nivel de Fermi, encontrando una segunda a menos de 30 meV, y ambas sumamente planas. Un detalle muy importante y que ha abierto muchos de los interrogantes es la falta del sector de superficie de Fermi electrónico de bandas de Bi-O, que habíamos mostrado en la figura 5.7. Nuevas y mucho más recientes experiencias, esta vez realizadas por Ding et al. [75], no observan la separación de las dos bandas de Cu-O esperadas, obteniendo en su lugar una forma de pico sumamente ancha, resultándoles que su sistema parecería corresponder a uno con un dopaje de 0.17 e (obtenido a partir de las medición del área de la superficie de Fermi).

Finalmente, Aebi et al. [76] han presentado la superficie de Fermi medida a partir de ARUPS, en base a 6000 puntos en la primera zona de Brillouin. Sus

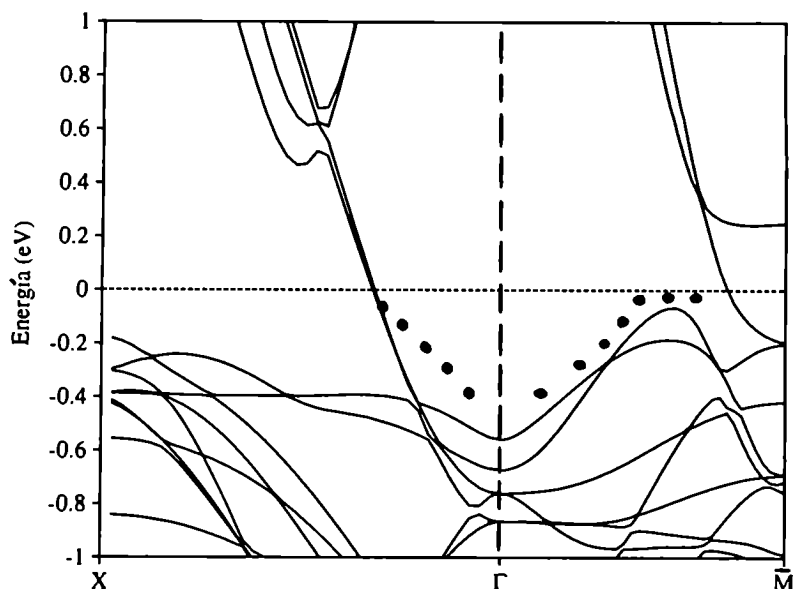


Figura 5.11: Bandas medidas por Olson et al.[72] para el Bi-2212. Se superpuso nuestro resultado con el nivel de Fermi ligeramente corrido para comparar el ajuste.

conclusiones más importantes se refieren a que, superpuesta a la encontrada por las otras experiencias, aparece una sección más difusa de superficie de Fermi (ellos las llamaron *shadow bands*, bandas sombra), centrada alrededor del punto  $\Gamma$ . Según estos autores provendría de posibles correlaciones antiferromagnéticas.

Para el cristal con un solo plano existen menos experiencias, sin embargo Rattner et al. [77] han podido realizarlas muy recientemente encontrando resultados similares; una banda cruza  $E_F$  en la dirección  $\Gamma X$  y otra sumamente cercana a  $\bar{M}$ . King et al.[78] hallan, además, una superficie de Fermi como la mostrada en la figura 5.13 con un vector de *nesting* muy marcado de  $(0.9\pi/a, 0.9\pi/a)$  y sin la presencia de las regiones de Bi.

## 5.5 Efecto de la inconmensuración

Para estudiar el efecto de la inconmensuración estructural sobre las propiedades electrónicas hemos repetido nuestro cálculo, con los mismos parámetros, pero esta

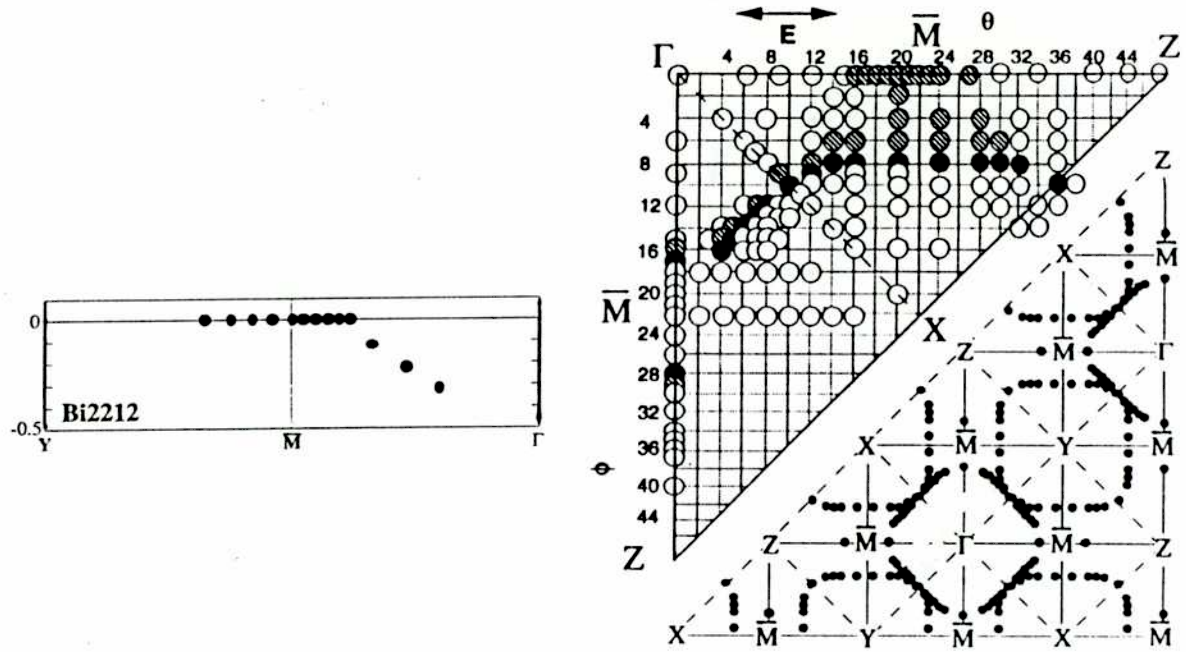


Figura 5.12: Bandas y superficie de Fermi hallada por Dessau et al.[74] para el Bi-2212. Los círculos negros indican cortes planos mientras que los sombreados aquellos puntos examinados donde la banda de energía es casi coincidente con el nivel de Fermi.

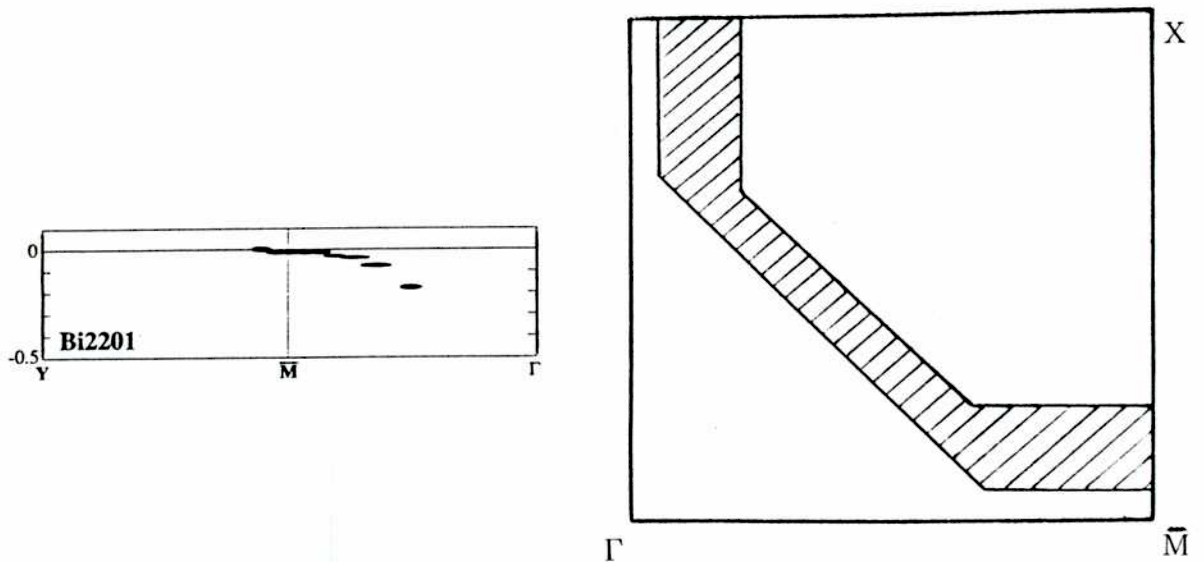


Figura 5.13: Bandas y superficie de Fermi hallada por King et al.[78] para el Bi-2201

vez considerando la celda ortorrómbica, más exacta, en lugar de la tetragonal simplificada, en similitud a lo hecho por Pickett et al. con LAPW [79]. Hemos recalculado sólo el compuesto con un plano, ya que cuenta con lo que creemos son todos los elementos necesarios y representa algo menos de esfuerzo de cómputo.

En este nuevo cálculo se consideraron solamente 256 puntos en la zona irreducible del espacio recíproco y se redujeron ligeramente los diámetros de las esferas vacías para poder tener una buena representación del espacio sin superposición de las mismas.

Ya en aquel trabajo de Pickett et al. se había notado un ligero cambio, donde debido al plegamiento de la zona de Brillouin, brindaba una región de bandas algo más complicadas y algunos pequeños cambios en el nivel de Fermi. El que creemos es el principal efecto de esta inconmensuración es la nueva superficie de Fermi resultante, que muestra un sector similar al hallado anteriormente, centrado en X, más el agregado de uno centrado en  $\Gamma$ . Este último sector, al ser producto de una inconmensuración, tendrá señal más tenue, similar a lo observado por Aebi et al. La nueva superficie de Fermi se muestra en la figura 5.14.

## 5.6 Efecto de la superficie

Debido a las características superficiales de las técnicas de fotoemisión, es lícito preguntarse acerca de la influencia de la misma en la correcta comprensión e interpretación de los resultados.

Saber cuál es la superficie real en estos sistemas de varios tipos de átomos y con muchas posibilidades es un tema difícil en general, y que puede llevar a mucha controversia. Sin embargo en los sistemas de bismuto esto parece ser bastante más sencillo. Como comentamos al describir su estructura cristalina, los dos planos de Bi-O de celdas vecinas se encuentran muy separados, producto de una repulsión electrostática apreciable, por lo que se estima con aceptable seguridad que el clivaje se produce entre estas dos capas.

Para realizar estudios de superficies en un cálculo de bandas, como los que estamos usando aquí, es necesario la utilización de una supercelda, a fin de

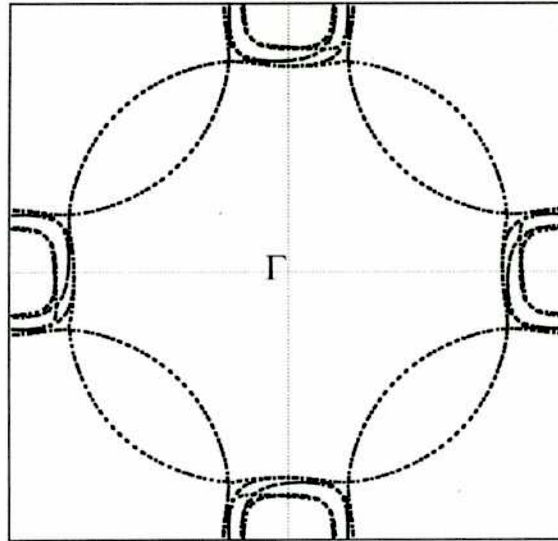


Figura 5.14: Superficie de Fermi para el Bi-2201 con la estructura ortorrómbica propuesta por Torardi et al.

mantener la simetría de traslación de todo el sistema. En ella se colocan varias capas del material a tratar, asegurándose de que por lo menos la intermedia tenga características de volumen, más una región de vacío para que ambas superficies no interactúen. En nuestro caso hemos tomado nuevamente sólo el compuesto con un plano, por ser el más tratable computacionalmente, considerando una columna de tres celdas unitarias de material, dos representativas de la superficie y una del volumen, más el equivalente a una celda de espacio vacío. Debíó agregarse una capa superficial de esferas vacías a fin de considerar correctamente la carga en esta región. De aquí en más llamaremos a esto configuración '(3+1)'.

El siguiente paso fue redibujar las bandas anteriores, de volumen, en una forma adecuada para ser utilizadas en el estudio de superficies; esto se realiza haciendo la proyección de las bandas volumétricas para todos los diferentes valores de  $k_z$  en un mismo gráfico (en nuestro caso serán sólo algunos), haciendo además la adecuada proyección de la zona de Brillouin tridimensional sobre la bidimensional correspondiente. Estas bandas, 'proyectadas' se presentan en la figura 5.15. Si

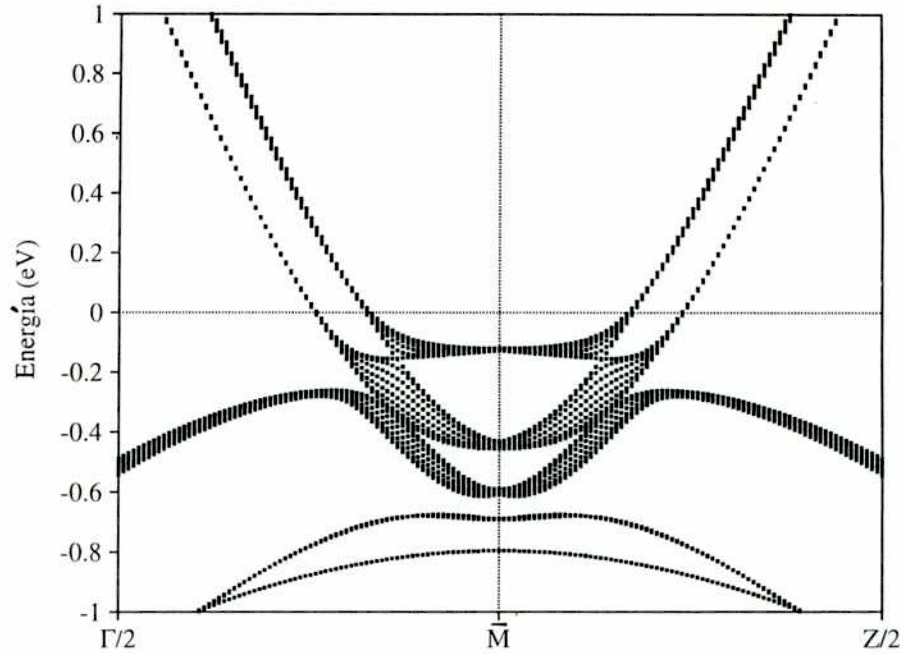


Figura 5.15: Estructura de bandas volumétricas proyectadas para Bi-2201

bien cuando vimos la estructura electrónica del cristal encontramos una gran bidimensionalidad, como vimos esta no era perfecta, manifestándose claramente en estos gráficos. Se notan allí más claramente las dispersiones de hasta 0.2 eV en las cercanías de  $E_F$ , pero, particularmente importante ya que es aquí donde se presentan las divergencias con los experimentos, de menos de 0.05 eV en el punto  $\bar{M}$ . La porción de bandas casi planas en esta región es de casi  $3/20$  de la distancia  $\Gamma\bar{M}$  y de  $4/20$  en la  $Z\bar{M}$  para  $k_z = 0$ .

La nueva estructura de bandas para el sistema (3+1) se presenta en la gráfica 5.16 y debe compararse con el cálculo anterior.

El resultado más importante que se obtiene es la división de las bandas que estaban casi degeneradas en  $\bar{M}$ , una para cada celda. Una caracterización con más detalle nos dice algo más para aclarar este efecto (fig. 5.17). Como vemos allí, dos bandas son correspondientes a las celdas de 'superficie', mientras que la otra, que permanece casi en la misma posición de las bandas proyectadas, corresponde a la de 'volumen'.

Pueden observarse también otras modificaciones en las bandas, pero mucho

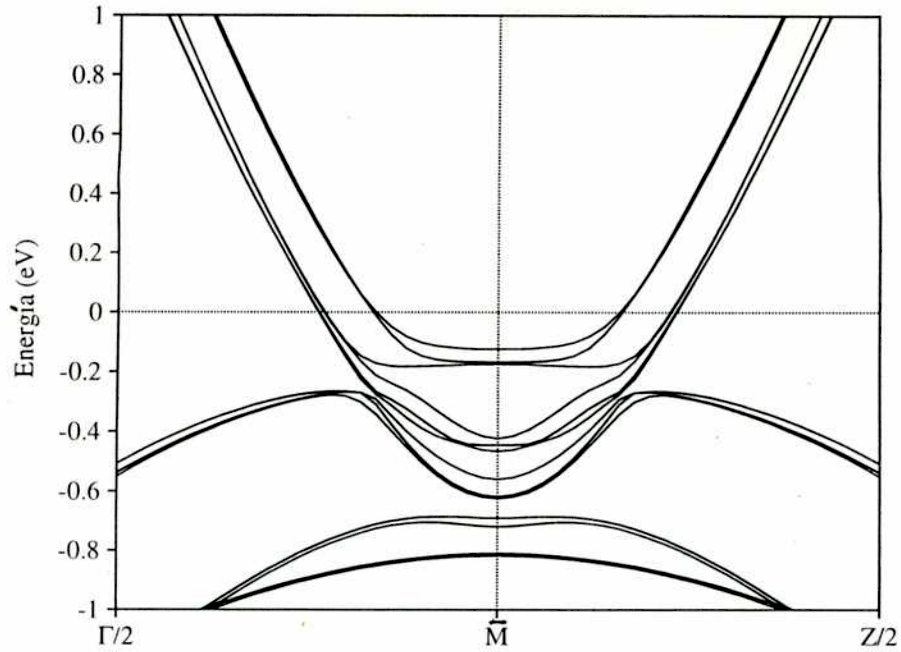


Figura 5.16: Estructura de bandas para la celda (3+1)

más pequeñas que las mencionadas y producto del mismo motivo.

Esto nos lleva a concluir que en la región cercana a  $\bar{M}$  las bandas de características  $d(x^2 - y^2)$  que podrían verse por fotoemisión tendrían una muy buena semejanza con las calculadas, casi no se vería una separación entre ellas, mostrándose, dentro de la resolución experimental, como casi continuas y semejanando una pseudo singularidad de van Hove. Esta separación de cerca de unos 40 meV explicaría también un poco más las últimas experiencias donde ven un pico con un peso espectral sumamente ancho.

Respecto a la ubicación exacta del nivel de Fermi, se debe considerar que estos materiales presentan en general reemplazos de Bi en los sitios de Sr y dopajes de oxígeno, lo que podría justificar en un modelo de banda rígida la ubicación del nivel de Fermi en esta pseudo singularidad. En este mismo sentido Freemann et al. tienen una serie de cálculos sobre diferentes materiales donde intentan demostrar esta fijación del nivel de Fermi en la singularidad de van Hove. Esto, además, permitiría explicar el porqué de las experiencias más recientes, donde la superficie de Fermi observada parecería corresponder a tener un dopaje de 0.17e.



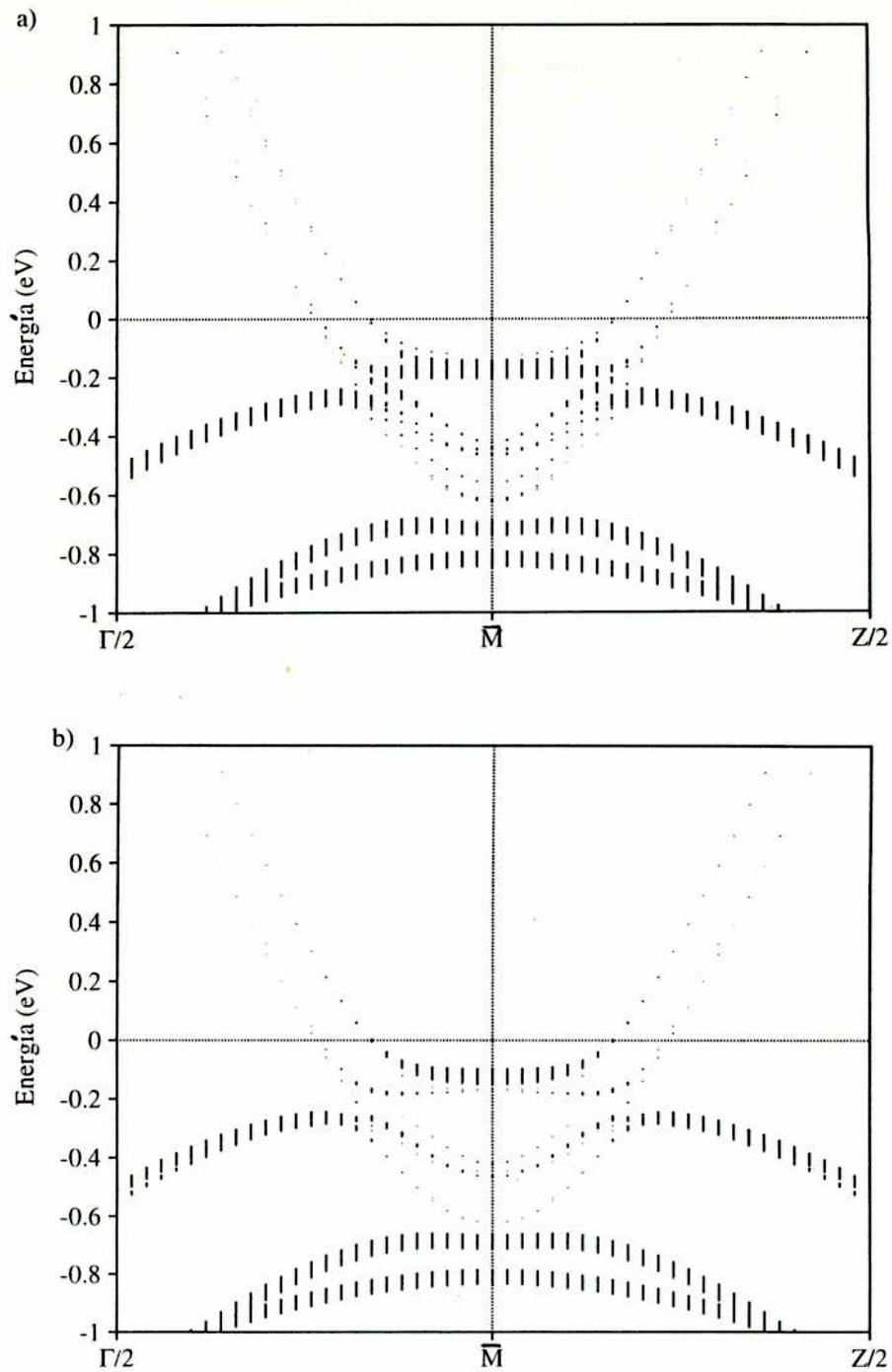


Figura 5.17: Caracterización de las bandas (3+1). a) Del plano de Cu-O de las celdas de superficie y b) de la de volumen.

Recientemente ha aparecido otro cálculo de estados superficiales en materiales superconductores, esta vez del  $\text{Nd}_{(2-x)}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ [80], y que también llama la atención sobre la importancia que podrían tener en el análisis de experimentos de fotoemisión.

# Conclusiones

En este trabajo se han estudiado las propiedades electrónicas básicas, del estado normal, de una serie de compuestos superconductores de alta temperatura crítica. Se han estudiado tanto materiales novedosos, donde se predicen algunas de sus propiedades, como algunos ya conocidos pero que deben ser revistos para explicar nuevos datos experimentales. A partir de métodos de primeros principios (libres de parámetros) hemos obtenido bandas de energía electrónica, densidades de estados, formas de las superficies de Fermi con sus propiedades y algunas frecuencias fonónicas para los materiales *infinite layers*, la familia de superconductores de mercurio y dos miembros de la serie de bismuto. Todos los cálculos se han realizado utilizando la versión *full potential* del método LMTO (FP-LMTO), dentro del marco de la teoría funcional de la densidad y con el uso de la aproximación de la densidad local. El FP-LMTO es una de las posibles alternativas *state of the art* para este tipo de cálculos. La gran mayoría de ellos se han podido completar gracias a la colaboración con el grupo del Dr. Niels Christensen, del Instituto de Física y Astronomía de la Universidad de Aarhus, Dinamarca, que nos ha brindado recursos computacionales y al que le estamos sumamente agradecidos.

Comenzamos tratando los compuestos con la estructura cristalográfica más simple, denominados *infinite layers*, que sólo poseen planos de cobre-oxígeno separados por iones de Ca o Sr, con la intención de comprender los elementos fundamentales necesarios para su descripción. Se obtuvo una estructura de bandas de energías muy simple en las cercanías del nivel de Fermi, con una sola que lo cruza producto de la interacción covalente entre el orbital  $d_{x^2-y^2}$  del cobre y el  $p_\sigma$  de los oxígenos, y que induce una superficie de Fermi sumamente sencilla,

centrada alrededor del punto M del espacio recíproco y coincidente en buena medida con la observada para el material afín  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ . Vimos que para modelar estos resultados con un esquema de enlaces fuertes es necesario recurrir a un acoplamiento relativamente importante entre oxígenos del mismo plano. A su vez, y pese a la apreciable bidimensionalidad electrónica hallada, comprobamos que el pequeño acoplamiento entre planos vecinos es de suficiente cuantía como para enmascarar la divergencia de la singularidad de van Hove en la densidad de estados, predicha por los modelos más sencillos, advirtiendo sobre su uso en las posibles teorías sobre el mecanismo de la superconductividad.

También hemos encarado el cálculo, vía el método de “fonones congelados”, de las frecuencias de oscilación para los modos observables por espectroscopía infrarroja, pero obtuvimos divergencias apreciables tanto con los valores medidos como con otros trabajos teóricos (que a su vez también diferían de aquellos). Finalmente pudimos entender estos problemas notando la dificultad que presenta el cómputo de energías totales en estructuras tan abiertas, donde el empaquetamiento no es suficientemente grande como el requerido por el método.

La segunda serie de materiales estudiados fue la familia de superconductores de mercurio, con miembros de entre 1 y 5 planos de Cu-O, que aparecida en 1993 posee las temperaturas críticas más altas, tanto absolutas ( $n = 3$ ) como para diferentes compuestos con el mismo número de planos. Allí hemos encontrado una estructura de bandas similar a los restantes materiales superconductores, con un gran parecido a los compuestos de talio, contando, en las cercanías del nivel de Fermi, con tantas bandas covalentes de Cu-O como número de planos. Sin embargo, para los compuestos con más de un plano también hallamos otra banda, producto de la unión covalente entre el mercurio y el oxígeno apical, que desciende por debajo de  $E_F$  produciendo un pequeño sector electrónico en la superficie de Fermi y un autodopaje de los planos de Cu-O, moviéndolos de su llenado mitad. En el compuesto con un solo plano esta misma banda se encuentra ligeramente por arriba del nivel de Fermi, indicando que en el estado puro este material podría ser un aislante antiferromagnético.

Del cálculo de la susceptibilidad electrónica podemos concluir, por un lado,

que ésta presenta una fuerte dependencia en el espacio de los momentos, con picos en lugares no triviales, así como también una gran variabilidad con el dopaje. Esto nos lleva a advertir que se debe tener mucho cuidado en la ubicación del nivel de Fermi para el tratamiento de teorías en donde forme parte, como por ejemplo ondas de densidad de cargas, de densidad de *spin* o líquidos de Fermi no convencionales.

Hemos calculado la frecuencia de oscilación del movimiento del oxígeno apical en la dirección  $\hat{z}$ , hallando un excelente acuerdo con el encontrado experimentalmente y comprobando que el hecho de presentar una frecuencia fija para toda la serie y a un valor bastante mayor que en los demás cupratos se debe a la gran covalencia entre aquel átomo y el de mercurio, algo comprobable a partir de los gráficos de densidades de cargas.

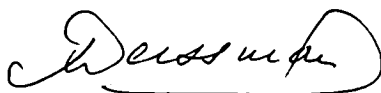
Finalmente hemos estudiado las propiedades electrónicas de los materiales de bismuto, intentando comprender las diferencias surgidas entre las mediciones realizadas por técnicas de fotoemisión y los anteriores resultados teóricos. Las principales diferencias se deben a la presencia de un conjunto de bandas sumamente planas cercanas al nivel de Fermi y la ausencia en la superficie de Fermi de los sectores de bandas de bismuto. A nuestro entender algunas propiedades pueden ser comprendidas en forma más que aceptable por los cálculos de volumen, mientras que las restantes pueden acercarse en mucho a lo obtenido experimentalmente a medida que se van incorporando detalles más realistas a los cálculos. Así el tener en cuenta una representación mejor de la estructura inconmensurada podría explicar la aparición de una duplicación de la superficie de Fermi (*shadow bands*), planteando una alternativa a la sugerida por otros autores relacionada con orden antiferromagnético de la red de bismutos. Los cálculos de superficies, necesarios para acercarse a la situación experimental de las experiencias de fotoemisión, nos revelaron la aparición de estados superficiales en las zonas más críticas, que podían dar cuenta del ensanchamiento de los picos experimentales y la continuidad de la banda observada, semejando en gran manera a una pseudo-singularidad de van Hove. El paso siguiente sería pasar ahora a una situación más real aún, considerando tanto el efecto superficial como la celda ortorrómbica

que aproxima mejor la inconmensuración. La presencia de estados de superficie similares ha sido sugerida recientemente para otro superconductor de alta temperatura, el  $\text{Nd}_{(2-x)}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ .

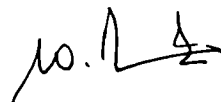
Sin embargo hay cosas que todavía no podemos explicar y dejamos la puerta abierta para hacerlo, una es la falta de un sector de superficie de Fermi correspondiente a las bandas de Bi-O, aunque aquí creemos que será necesario realizar un cálculo completo, considerando las secciones eficaces respectivas y los elementos de matriz involucrados en las experiencias de fotoemisión. El otro es la falla en la pendiente con que las bandas cruzan la energía de Fermi, y aquí sí quizás haya que tomar correcciones debidas a correlaciones electrónicas para calcular y comprender su renormalización.

Pensamos que las propiedades encontradas en los materiales de mercurio anteriores servirán para develar este fenómeno, ya que allí aparecen las bandas de la interacción del mercurio con el oxígeno apical, en una región similar de la superficie de Fermi, pero no tienen los efectos de inconmensuración de aquellos. Estas mediciones aún no se han llevado a cabo.

A manera de conclusión general podemos decir que hemos dado algunas sugerencias para poder entender la estructura electrónica de los cupratos. El tema por supuesto no está cerrado, sólo hemos dado un paso para explicar algunas de sus propiedades a partir de la teoría de bandas, dejando la puerta abierta para que estos resultados puedan ser utilizados por teorías específicas. Un llamado importante es advertir acerca del uso de aproximaciones demasiado simples en estos materiales, con comportamientos complejos tanto desde el punto de vista de su estructura como su alta sensibilidad a los efectos del dopaje, que producen una extrema dependencia en sus propiedades electrónicas.



M. WEISSMANN



Dr. C.O. RODRIGUEZ

# Referencias

- [1] H.Kamerling Onnes, Leiden Comm. 120b, 122b, 124c (1911).
- [2] J.Bardeen, L.N.Cooper y J.R.Schrieffer, Phys.Rev. **108** (1957) 1175.
- [3] J.K. Hulm y R.D. Blauger, en "Superconductivity in d- and f-Band Metals", AIP, New York (1972) 1.
- [4] G.Bednorz y K.A.Müller, Z.Physik B **64** (1986) 189.
- [5] M.K.Wu, J.R.Ashburn, C.J.Torng, P.H.Hor, R.L.Meng, L.Gao, Z.J.Huang, Y.Q.Wang y C.W.Chu, Phys.Rev.Lett. **58** (1987) 908.
- [6] H.Maeda, Y.Tanaka, M.Fukutomi y T.Asano, Jpn.J.Appl.Phys.Lett. **4** (1988) L209. C.W.Chu, J.Bechtold, L.Gao, P.H.Hor, Z.J.Huang, R.L.Meng, Y.Y.Sun, Y.Q.Wang y Y.Y.Xue, Phys.Rev.Lett. **60** (1988) 941.
- [7] Z.Z.Sheng, A.M.Hermann, A.El Ali, C.Almasan, J.Estrada, T.Datta y R.J.Matson, Phys.Rev.Lett. **60** (1988) 937.
- [8] A.Schilling, M.Cantoni, J.D.Guo y H.R.Ott, Nature **363** (1993) 56.
- [9] C.W.Chu, L.Gao, F.Chen, Z.J.Huang, R.L.Meng y Y.Y.Xue, Nature **365** (1993) 323. M.Nuñez Regueiro, J-L.Tholence, E.V.Capponi y M.Marezzio, Science **262** (1993) 97.
- [10] L.F.Mattheiss, E.M.Gyorgy y D.W.Johnson, Phys. Rev. B **37** (1988) 3745.
- [11] A.H.Hebard et al., Nature **350** (1991) 600.

- [12] R.J.Cava, H.Takagi, B.Batlogg, H.W.Zandbergen, J.J.Krajewski, W.F.Peck, R.B van Dover, R.J.Felder, T.Siegrist, K.Mizuhashi, J.O.Lee, H.Eisaki, S.A.Carter y S.Uchida, *Nature* **367** (1004) 252.
- [13] M.Siegrist y T.M. Rice, *Rev. Modern Phys.* **67** (1995) 503.
- [14] P.Monthoux, A.V.Balatsky y D.Pines, *Phys.Rev.Lett.* **67** (1991) 3448.
- [15] M.Weissmann y A.Saul, *Physica C* **180** (1991) 381.
- [16] V.J.Emery, *Phys.Rev.Lett.* **58** (1987) 2794.
- [17] N.W.Ashcroft y N.D.Mermin, "Solid State Physics", 1976.
- [18] P.Hohenberg y W.Kohn, *Phys.Rev.* **136** (1964) 864B.
- [19] W.Kohn y L.J.Sham, *Phys.Rev.* **140** (1965) 1133A.
- [20] R.Jones y O.Gunnarson, *Rev.Mod.Phys.* **61** (1989) 689.
- [21] P.Fulde, "Electron Correlations in Molecules and Solids", Springer-Verlg, 1995
- [22] D.M.Ceperley y B.J.Adler, *Phys.Rev.Lett.* **45** (1980) 566.
- [23] L.Hedin y B.I.Lundqvist, *J.Phys.C* **4** (1971) 2064.
- [24] S.H.Vosko, L.Wilk, M.Nusair, *Can.J.Phys.* **58** (1980) 1200.
- [25] J.P.Perdew y A.Zunger, *Phys.Rev.B* **23** (1981) 5048.
- [26] D.J.Singh, "Planewaves, pseudopotentials and the LAPW methods", Klumer Academic Publishers, 1994.
- [27] H.L.Skriver, "The LMTO method", Springer-Verlag, 1984.
- [28] M.Methfessel, *Phys.Rev.B* **38** (1988) 1537.
- [29] M.Methfessel, C.O.Rodriguez y O.K.Andersen, *Phys.Rev.B* **40** (1989) 2009.



- [30] O.K.Andersen, A.I.Lichtenstein, O.Rodriguez, I.Mazin, O.Jepsen, V.P.Antropov, O.Gunnarson y S.Gopalan, *Physica C* **185-189** (1991) 147.
- [31] T.Siegrist, S.M.Zahurat, D.W.Murphy y R.S.Roth; *Nature* **334** (1988) 231.
- [32] M.Takano, M.Azuma, Z.Hiroi, Y.Bando e Y.Takeda; *Physica C* **176** (1991) 441.
- [33] M.G.Smith, A.Manthiram, J.Zhou, J.B.Goodenough y J.T.Markert; *Nature* **351** (1991) 549.
- [34] G.Er, Y.Miyamoto, F.Kanamaru y S.Kikkawa; *Physica C* **181** (1991) 206.
- [35] G.Er, S.Kikkawa, F.Kanamaru, Y.Miyamoto, S.Tanaka, M.Sera, M.Sato, Z.Hiroi, M.Takano e Y.Bando; *Physica C* **196** (1992) 271.
- [36] M.Azuma, Z.Hiroi, M.Takano, Y.Bando e Y.Takeda; *Nature* **356** (1992) 775.
- [37] X.Li, T.Kawai y S.Kawai; *Jpn.J.Appl.Phys.* **31** (1992) L934.
- [38] H.Shaked, Y.Shimakawa, B.A.Hunter, R.L.Hitterman, J.D.Jorgensen, P.D.Han y D.A.Payne; *Phys.Rev. B* **51** (1995) 11784.
- [39] J.Karpinski, I.Mangelschots, H.Schwer, K.Conder, A.Morawski, T.Lada y A.Paszewin, *Physica C* **235-240** (1994) 917.
- [40] M.Takano, Y.Takeda, H.Okada, M.Miyamoto y T.Jusaka; *Physica C* **159** (1989) 357.
- [41] J.D.Jorgensen, P.G.Radaelli, D.G.Hinks, J.L.Wagner, S.Kikkawa, G.Er y F.Kanamaru; *Phys.Rev.* **47** (1993) 14654.
- [42] D.L.Novikov, O.N.Mryasov y A.J.Freeman; *Physica C*
- [43] D.Sing, W.E.Pickett y H.Krakauer, *Physica C* **162-164** (1989) 1431.
- [44] D.L.Novikov, V.A.Gubanov y A.J.Freeman; *Physica C* **210** (1993) 301.

- [45] S.Massidda, N.Hamada, Y.Yu y A.J.Freeman, *Physica C* **157** (1989) 571.
- [46] D.M.King, X.X.Shen, D.S.Dessau, B.O.Wells, W.E.Spicer, A.J.Arko, D.S.Marshall, J.DiCarlo, A.G.Loesser, C.H.Park, E.R.Ratner, J.L.Peng, Z.Y.Li y R.L.Greene, *Phys.Rev.Lett.* **70** (1993) 3159.
- [47] G.Burns et al.; *Phys.Rev B* **40** (1989) 6717.
- [48] M.Coffey y H.Krakauer, presentado en la reunión anual de la APS (*March Meeting*), 1995.
- [49] S.N.Putilin, E.V.Antipov, O.Chmaisssen y M.Marezio, *Nature* **362** (1993) 226.
- [50] A.Schilling, M.Cantoni, J.D.Guo y H.R.Ott, *Nature* **363** (1993) 56.
- [51] L.Gao, Z.J.Huang, R.L.Meng, J.G.Lin, F.Chen, L.Beauvias, Y.Y.Sun, Y.Y.Xue y C.W.Chu, *Physica C* (1993) .
- [52] S.N.Putilin, E.V.Antipov y M.Marezio, *Physica C* **212** (1993) 266.
- [53] E.V.Antipov, S.M.Loureiro, C.Chailout, J.J.Capponi, P. Bordet, J.L. Tholence, S.N.Putilin y M.Marezio, *Physica C* **215** (1993) 1.
- [54] C.W.Chu, L.Gao, F.Chen, Z.J.Huang, R.L.Meng y Y.Y.Xue, *Nature* **365** (1993) 323.
- [55] M.Nuñez Regueiro, J-L.Tholence, E.V.Capponi y M.Marezzio, *Science* **262** (1993) 97.
- [56] M.Lagues, X.M.Xie, H.Tebbj, X.Z.Xu, V.Mairet, Ch.Hatterer, C.Beuran y C.Deville-Cavellin, *Nature* **262** (1993) 1890.
- [57] D.T.Jover, R.J.Wijngaarden, R.S.Liu, J.L.Tallon y R.Griessen, *Physica C* **218** (1994) 313.
- [58] Y.T.Ren, H.Chang, Q.Xiong, Y.Q.Wang, Y.Y.Sun, R.L.Meng, Y.Y.Xue y C.W.Chu, *Physica C* **217** (1993) 273.

- [59] P.G.Radaelli, J.L.Wagner, B.A.Hunter, M.A.Beno, G.S.Knapp, J.D.Joergensen y D.G.Hinks, *Physica C* **216** (1993) 29.
- [60] S.M.Loureiro, e.V.Antipov, J.L.Tholence, J.J.Caponi, O.Chmaissem, Q.Huang y M.Marezio, *Physica C* **217** 253.
- [61] O.Chmaissem, Q.Huang, E.V.Antipov, S.N.Putilin, M. Marezio, S.M. Loureiro, J.J. Caponi, J.L. Tholence y A.Santoro, *Physica C* **217** (1993) 265.
- [62] P.G.Radaelli, M.Marezio, M.Peroux, S.de Brion, J.L.Tholence, Q.Huang y A.Santoro, *Science* **265** (1994) 380.
- [63] D.L.Novikov y A.J.Freeman, *Physica C* **212** (1993) 233 y **216** (1993) 273.
- [64] C.O.Rodriguez, N.E.Christensen y E.L.Peltzer y Blanca, *Physica C* **216** (1993) 12.
- [65] T.Hetrlin, H.Burzlafl, H.H.Otto, T.Zetterer y K.F.Renk, *Naturwissenschaften* **76** (1989) 170.
- [66] J.Yu y A.J.Freeman, *J.Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **66** (1994) 281.
- [67] R.P.Vasquez, M.Rupp, A.Gupta y C.C.Tsuei, *Phys.Rev.B* **51** (1995) 15657.
- [68] I.Yang, H. Shin, H.Lee S.Jeon, H.Ahn, J.Yu, S.Lee, S.Lee y N.Hur, *Phys.Rev. B* **51** (1995) 644.
- [69] C.C.Torardi, M.A.Subramanian, J.C.Calabrese, J. Gopalakrishnan, E.M. McCarron, K.J.Morrissey, T.R.Askew, R.B.Flippen, U.Chowdhry y A.W.Sleight, *Phys.Rev. B* **38** (1988) 225.
- [70] S.Massidda, J,Yu y A.J.Freemen, *Physica C*
- [71] M.Hybertsen y L.F.Mattheiss, *Phys.Rev.Lett.* **60** (1988) 1661.
- [72] C.G.Olson, R.Liu, D.W.Lynch, R.S.List, A.J.Arko, B.W.Veal, Y.C.Chang, P.Z.Jiang y A.P.Paulikas, *Phys.Rev. B* **42** (1990) 381.

- [73] J. Yu y A.J.Freeman, *J.Phys.Chem.Solids* **52** (1991) 1351.
- [74] D.S.Dessau, Z.X.Shen, D.M.King, D.S. Marshall, L.W. Lombardo, P.H. Dickinson, A.G.Loesser, J.DiCarlo, C.H.Park, A.Kapitulnik y W.E.Spicer, *Phys.Rev.Lett.* **71** (1993) 2781.
- [75] H.Ding, A.F.Bellman, J.C.Campuzano, M.Randeria, M.R.Norman, T.Yokoya, T.Tabahashi, H.Katayama-Yoshida, T.Michiku, K.Kadowaki, G.Jennings y G.P.Brivio, preprint.
- [76] P.Aebi, J.Osterwalder, P.Schwaller, L.Schpbach, M.Shimoda, T.Mochiku y K.Kadowaki, *Phys.Rev.Lett.* **72** (1994) 2757.
- [77] E.R.Ratner, Z.X.Shen, D.S.Dessau, B.O.Wells, D.S.Marshall, D.M.King, W.E.Spicer, J.L.Peng, Z.Y.Li y R.L.Greene, *Phys.Rev. B* **48** (1993) 10482.
- [78] D.M.King, Z.X.Shen, D.S.Dessau, D.S.Marshall, C.H.Park, W.E.Spicer, J.L.Peng, Z.Y.Li y R.L.Greene, *Phys.Rev.Lett.* **73** (1994) 24.
- [79] D.Sing y W.E.Pickett, *J.Supercond.* (1995) a publicarse.
- [80] M.Lindroos y A.Bansil, *Phys.Rev.Lett.* **75** (1995) 1182.

# Agradecimientos

Y bueno, llegó el momento de los agradecimientos. Esta debe ser la parte más leída de las tesis y también de las más difíciles, en el sentido que después de tanto tiempo uno debe tantas cosas, dependió y/o disfrutó de tanta gente, que podría llenar hojas y hojas de nombres, casi todos más que justificados. Pero sólo podrán estar algunos pocos, pidiendo disculpas por los casi insalvables olvidos o distracciones.

En primer lugar a mis directores, a ambos por haber soportado estoicamente mi mal humor en muchos momentos y por alentarme siempre a seguir adelante. A Mariana por haberme dado la posibilidad de trabajar en este tema y en su grupo, por tener ese impulso contagioso por hacer cosas divertidas y por su esfuerzo en construir un lugar donde sea lindo trabajar. A Osvaldo, desde el punto de vista técnico, por toda su disposición a transmitir sus conocimientos sobre los programas y la física involucrada en ellos, pero fundamentalmente desde el punto de vista humano, por ese entusiasmo tan particular, que le permite llamar por teléfono para "... ver como van esas bandas ...", aunque esté a no se bien cuantos miles de kilómetros de distancia; siempre pensando en hacer cosas nuevas y poniendo mucho esfuerzo por juntarse y unir a la gente detrás de los ya famosos *networks*. A ambos por transmitirme siempre esas ganas de hacer investigación, aunque a veces las cosas se tornen más difíciles de lo pensado.

A la gente de la División Física del Sólido con los que compartí recursos, máquinas, seminarios, charlas de café y principalmente la física que cada uno hace en todo momento. En particular a Jorge, Horacio y Zully con los que pasámos buena parte del tiempo entre los enigmas de varios sistemas operativos. A Betty, Quique, las "chicas" y Hernán por contribuir a hacer del lugar un sitio confortable y ameno. A Celia por adaptarme cada tanto con los mimos que uno siempre necesita.

A los muchachos/as (perdón, pero ya no me da para decirles chicos) del grupo, Javier, Pablo, Francisco, Daniel R.S., Daniel V., Gabi, Moni, Andrea, Gabriel, Ricardo B. (nótese), que si bien ya estaban incluidos en el párrafo anterior, suman el haber compartido muchos momentos de la vida diaria; desde las fotos de Cami, Tomás y Julián, hasta los partidos de paddle de los martes, unos cuantos asaditos y los infaltables berrinches de cada uno, pero también sus alegrías. Dentro de ellos en especial a Pancho, que se llevó la peor parte pero cosechó el mejor de mis reconocimientos (aparte contribuyó con Andrés que revivió mi alma de niño en más de un partidito a la pelota).

A Ana María, en su doble misión de compañera en la División y en la facultad, por haber estado siempre dispuesta con su sonrisa, sus consejos y su manera de ver la vida.

A Silvano por todo su aliento transmitido cada vez que pudimos encontrarnos o gracias a Internet.

A Marcelo, Juan, Fernando, Dario y Judy por estar siempre ahí, aunque el ahí esté a veces del otro lado del mundo, o casi.

## Publicaciones relacionadas con el tema de tesis y realizadas en el transcurso de la misma

### Artículos Publicados en revistas científicas con referato y actas de conferencias internacionales

1. "Surface effects on electronic structure of Bi-2201".  
C.O.Rodriguez, Ruben Weht, Mariana Weissmann, N.E.Christensen y M.S. Methfessel.  
Enviado a Physical Review B.
2. "Are surface effects to be included in the study of electronic structure of Bi-2201?".  
C.O.Rodriguez, Ruben Weht, Mariana Weissmann, N.E.Christensen y M.S. Methfessel.  
Aceptado para su publicación en Journal of Physics and Chemistry of Solids. Proc. of the Stanford Conference on Spectroscopies in novel Superconductors; Stanford, Marzo 1995.
3. "Electronic Structure of  $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_6$  (Bi-2201). Description of the Copper-Oxygen bands close to the Fermi energy".  
C.O.Rodriguez, N.E.Christensen, Ruben Weht y Mariana Weissmann.  
Aceptado para su publicación en Journal of Superconductivity. Proc. of the Miami Workshop on High Temperature Superconductivity; Miami, Enero 1995.
4. "Electronic structure energy bands of  $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ".  
Ruben Weht, C.Osvaldo Rodriguez y Mariana Weissmann.  
Physica C 235-240 (1994) 2109. Proc. IV Int. Conf. on Materials and Mechanisms of Superconductivity and High Temperature Superconductors (M<sup>2</sup>S-HTSC-IV); Grenoble (Francia), 1994.
5. "Electronic structure, nesting features and van Hove in the mercury-based high  $T_c$  compounds containing 1 to 5  $\text{CuO}_2$  layers".  
C.Osvaldo Rodriguez, Ruben Weht, Mariana Weissmann, N.E. Christensen and E.L. Peltzer y Blanca.  
Physica C 235-240 (1994) 2111. Proc. IV Int. Conf. on Materials and Mechanisms of Superconductivity and High Temperature Superconductors (M<sup>2</sup>S-HTSC-IV); Grenoble (Francia), 1994.
6. "Ab initio calculations of electronic band structure, nesting features of the Fermi surface and frozen phonons in the infinite layer cuprates".  
Ruben Weht, C.Osvaldo Rodriguez y Mariana Weissmann.  
Physica C 223 (1994) 339.
7. "Electronic Structure of Mercury-Based High  $T_c$  Compound with four  $\text{CuO}_2$  layers:  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}(n=4)$ ".  
C.Osvaldo Rodriguez, Ruben Weht, Mariana Weissmann, N.E. Christensen and E.L. Peltzer y Blanca.  
Physica C 219 (1994) 17.

### Congresos internacionales (no incluidos en publicaciones):

1. "First principles study of surface effects on the electronic structure of Bi-2201. Description of the copper-oxygen bands close to the Fermi energy".  
C.O.Rodriguez, Ruben Weht, Mariana Weissmann y N.E.Christensen.  
March Meeting of APS; San José, California, Marzo 1995
2. "Ab initio calculations of electronic band structure, nesting features of the Fermi surface and frozen phonons in the infinite layer cuprates."  
Ruben Weht, Mariana Weissmann y C.Osvaldo Rodriguez.  
March Meeting of APS; Pittsburgh (EE.UU.), Marzo 1994.
3. "Electronic structure, phonons and electron-phonon coupling in the mercury-based high temperature superconductors containing 1 to 5 layers".  
C.Osvaldo Rodriguez, Ruben Weht, Mariana Weissmann, N.E. Christensen and E.L. Peltzer y Blanca.  
March Meeting of APS; Pittsburg (EE.UU), Marzo 1994.
4. "Electronic structure, Fermi surface nesting and van Hove singularities of the Hg-based high  $T_c$  compounds  $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2}$  ( $n=1,5$ )".  
C.Osvaldo Rodriguez, Ruben Weht, Mariana Weissmann, N.E. Christensen and E.L. Peltzer y Blanca.  
Gordon Conference on Superconductivity; OXNARD, CA, Enero 1994.
5. "Band Structure Calculations of Infinite Layer High  $T_c$  Superconductors".  
Ruben Weht y Mariana Weissmann.  
Reunión Latinoamericana de Física del Sólido. Pichidanguí, Chile. Noviembre 1992.

### Congresos nacionales:

1. "Estructura Electrónica, Superficie de Fermi y Singularidades de van Hove en los Compuestos Superconductores de Mercurio".  
C.Osvaldo Rodriguez, Ruben Weht y Mariana Weissmann.  
79a Reunión de la Asociación Física Argentina. Córdoba Octubre 1994.
2. "Estructura Electrónica del  $Bi_{2+x}Sr_{2-x}Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ ".  
Ruben Weht, Mariana Weissmann y Osvaldo Rodriguez.  
79a Reunión de la Asociación Física Argentina. Córdoba Octubre 1994.
3. "Cálculos 'ab initio' de estructura electrónica y fonones de cupratos 'infinite layers'".  
Ruben Weht, Mariana Weissmann y Osvaldo Rodriguez.  
78a Reunión de la Asociación Física Argentina. Rosario. Octubre 1993.
4. "Cálculos de Estructura de Bandas en Superconductores de Alta  $T_c$  del Tipo 'Infinite Layer'".  
Ruben Weht y Mariana Weissmann.  
77a Reunión de la Asociación Física Argentina. Buenos Aires. Octubre 1992.