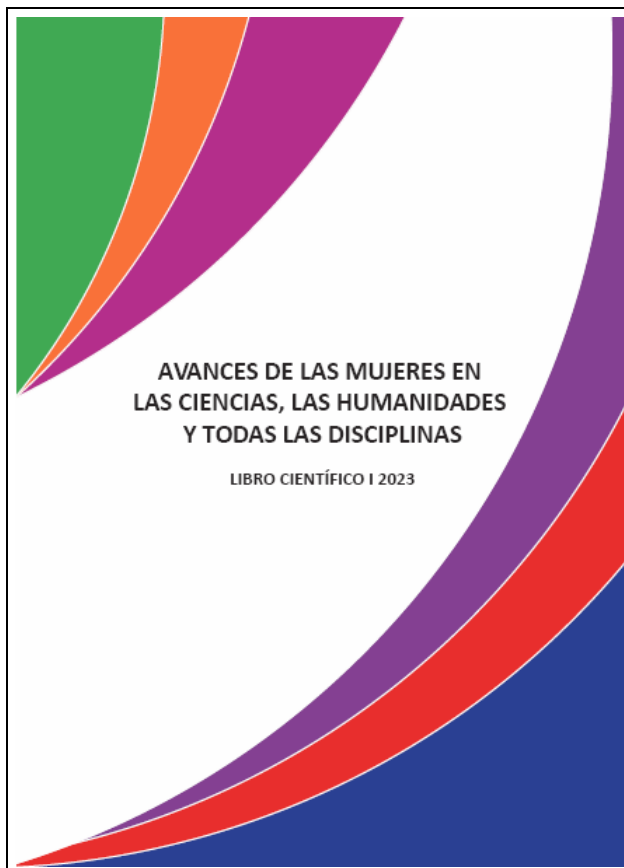




**Gabriel Flores Hernández**

**Alberto Rubio Ponce**

ORCID: [0000-0002-7562-2918](https://orcid.org/0000-0002-7562-2918)

## **Propiedades electrónicas del vanadio y niobio bajo presión hidrostática**

Páginas: 88-96

En:

Avances de las mujeres en las ciencias, las humanidades y todas las disciplinas. Libro científico I, 2023. / Leticia González Zamora ... [et al.]; editora, compiladora y directora del equipo editorial, Yadira Alatríste Martínez. 1ª ed. Ciudad de México: Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, 2023-11-27.

(Ciencias Básicas e Ingeniería)

ISBN Libro digital: 978-607-28-3053-0

Obra completa: <https://doi.org/10.24275/uama.379.10407>

Universidad  
Autónoma  
Metropolitana



Casa abierta al tiempo **Azcapotzalco**

Universidad Autónoma Metropolitana  
Unidad Azcapotzalco



División de  
Ciencias Básicas e Ingeniería



Ciencias y Artes para el Diseño

División de  
Ciencias y Artes para el Diseño



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como  
Atribución-NoComercial-SinDerivadas

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

# PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DEL VANADIO Y NIOBIO BAJO PRESIÓN HIDROSTÁTICA

Gabriel Flores Hernández<sup>1</sup>, Alberto Rubio Ponce<sup>2</sup>

Posgrado en Ciencias e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco, Av. San Pablo 420, Col. Nueva el Rosario. C.P. 02128 Ciudad de México, México. Correo electrónico: gfh\_2009405@hotmail.com.<sup>1</sup>

Alberto Rubio Ponce - Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco, Av. San Pablo 420, Col. Nueva el Rosario. C.P. 02128 Ciudad de México, México. Correo electrónico: arp@azc.uam.mx (autor corresponsal).<sup>2</sup>

## Resumen

En el presente trabajo, hemos estudiado las propiedades estructurales y electrónicas del V y el Nb bajo presión hidrostática, asumiendo la estructura BCC, así como cinco estructuras hipotéticas FCC, SC, HCP,  $R\bar{3}m$  y A15, para presiones hasta 300 GPa. Los cálculos se realizaron mediante el método de ondas planas aumentadas linealizadas con potencial completo (FLAPW), implementada en el código WIEN2k y la aproximación de gradiente generalizado (GGA) para la energía de intercambio-correlación. Los resultados de energía total fueron ajustados a la ecuación de estado de tercer orden de Birch-Murnaghan.

**Palabras clave :** Estructura electrónica de bandas, presión hidrostática, DFT.

## Introducción

Revelar las propiedades físicas y la transición de fase estructural en materiales elementales en condiciones de ultra alta presión es un tema fundamental en la física de la materia condensada. El vanadio (V) y el niobio (Nb) son metales de transición del grupo VB de la tabla periódica, en su estado base presentan la misma estructura cristalina, cúbica centrada en el cuerpo (BCC) y ambos son materiales superconductores. La temperatura crítica ( $T_c$ ) del V es de 5.40 K, mientras que la del Nb es de 9.25 K. Se ha establecido que el mecanismo que origina el estado superconductor en ambos materiales es la interacción electrón-fonón (Gardner y Smith, 1996).

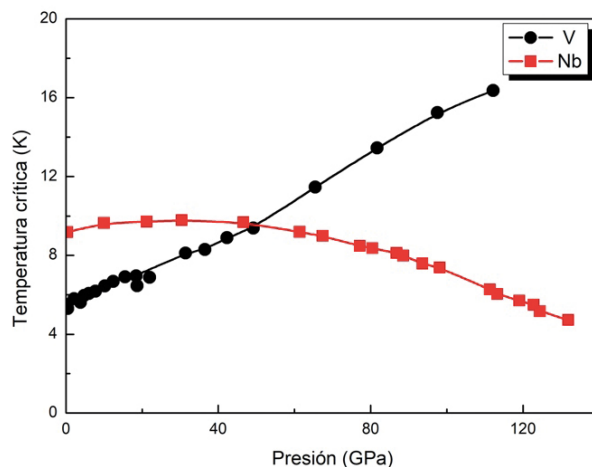
Cuando el V y el Nb son sometidos a altas presiones, presentan un comportamiento muy diferente con respecto a la temperatura crítica. El V tiene un incremento considerable de  $T_c$  cuando aumenta la presión, la

pendiente de la curva  $T_c$  con respecto a la presión es positiva y se mantiene así hasta el orden de los 112 GPa (ver Fig. 1). Por su lado, el Nb tiene un aumento ligero en la  $T_c$ , casi constante, pero aproximadamente a los 30 GPa inicia el descenso llegando a 4.7 K a 132 GPa (Buzea y Robbie, 2005), (Nirmala y Iyakut, 2003). Este comportamiento muy particular es debido a los cambios en la estructura electrónica inducidos por la presión hidrostática. En este contexto, las fluctuaciones de espín podrían competir con la interacción electrón-fonón. En el marco de la teoría electrón-fonón, la  $T_c$  depende de la frecuencia de los fonones, la constante de acoplamiento electrón-fonón, la interacción repulsiva electrón-electrón y la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi (DEE) (Eliashberg, 1960).

Nirmala e Iyakutti en 2003 presentaron un estudio teórico de las propiedades electrónicas y estructurales del V bajo presión hidrostática, donde utilizaron el método TB-LMTO (*tightbinding linear muffin-tin orbital*) con la aproximación de densidad local (LDA) (Nirmala y Iyakut, 2003). Encontraron que la estructura más estable es la BCC; también reportaron una transición de fase estructural BCC – SC a una presión de 139.3 GPa. Sin embargo, estos resultados no fueron confirmados experimentalmente. Posteriormente, Ding *et al.*, reportaron una transición de fase BCC –  $R\bar{3}m$  ( $\alpha = 109.47^\circ$ ) entre 63 – 69 GPa, en experimentos realizados con una celda de yunque de diamante (*diamond-anvil cell*) (Ding et al, 2007). En esta misma línea, estudios teóricos realizados Luo *et al.*, (Luo et al, 2007), Lee *et al.*, (Lee, R., Rudd, J., Klepeis, J., Söderlind, P. et al, 2007), (Lee, R., Rudd, J., Klepeis, J. y Becker, R., 2008). y Wang *et al.* (Wang, 2016) han propuesto una transición de fase reentrante, es decir, BCC –  $R\bar{3}m$  – BCC. Sin embargo, experimentos recientes usando la técnica LH-DAC, han sugerido que la estructura BCC del V es estable hasta 189 GPa a temperatura ambiente y que la transición de fase reportada entre 30 – 69 GPa en estudios previos corresponden a una fase metaestable inducida por presión no-hidrostática (Yuichi, 2021). Adicionalmente, reportaron que la fase romboédrica con un ángulo  $\alpha < 109.47^\circ$ , en estudios teóricos a aproximadamente 200 GPa, coexiste con la fase BCC. Todo lo anterior, muestra la importancia de estudiar las propiedades estructurales y electrónicas de estos materiales bajo presión hidrostática.

En este trabajo, consideramos la estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo y cinco estructuras cristalinas hipotéticas, cúbica centrada en las caras, cúbica simple, hexagonal compacta, romboédrica y la A15, con el fin de establecer si existe una transición de fase debido a la presión hidrostática hasta 300 GPa.

El resto del trabajo está organizado de la siguiente manera: en la sección 2, se presentan los detalles computacionales. Los resultados se presentan en la sección 3, mientras que las conclusiones se presentan en la sección 4.



**Figura 1.** Comportamiento de la temperatura crítica con respecto a la presión hidrostática para el V y Nb [2].

## Detalles computacionales

Las propiedades electrónicas y estructurales del V y Nb se obtuvieron usando el método de ondas planas aumentadas lianealizadas con potencial completo (FLAPW), en el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), implementada en el código WIEN2k (Blaha et al., 2001). En nuestro estudio usamos la aproximación de gradiente generalizado (GGA) con la parametrización de PerdewBurke-Ernzerhof (PBE), para la parte de intercambio-correlación de la energía total (Perdew et al., 1996). Para minimizar la energía total consideramos un corte de ondas planas  $RmtKmax = 9.0$  (donde  $Rmt$  es el radio *muffin-tin*, que corresponde al radio más pequeño de las esferas atómicas en cada una de las celdas unitarias y  $Kmax$  es el vector de mayor magnitud en la red recíproca) en todos los casos. El criterio de convergencia se consideró cuando la diferencia en la energía total fue menor a  $10^{-5}$  Ry.

En nuestro estudio consideramos la celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo, BCC ( $Im\bar{3}m = O_h^9$ , grupo espacial 229) y cinco estructuras cristalinas hipotéticas, la cúbica centrada en las caras FCC ( $Fm\bar{3}m = O_h^5$ , grupo espacial 225), la cúbica simple, SC ( $Pm\bar{3}m = O_h^1$ , grupo espacial 221), la hexagonal compacta

HCP ( $P6_3/mmc = O_{6h}^4$ , grupo espacial 194), la romboédrica ( $R\bar{3}m = D_{3d}^5$ , grupo espacial 166) y la A15 ( $Pm\bar{3}n = O_h^3$ , grupo espacial 223). Para las estructuras cúbicas se consideraron  $17 \times 17 \times 17$  puntos  $k$  en el área irreducible de la primera zona de Brillouin, para la estructura romboédrica se consideraron  $11 \times 11 \times 11$  puntos  $k$ , mientras que para la hexagonal se consideraron  $17 \times 17 \times 9$  puntos  $k$ .

Los parámetros estructurales se obtuvieron ajustando la curva de la energía total de cada celda primitiva a la ecuación de estado de tercer orden de Birch-Murnaghan (EOS) (Birch, F. 1947), que se puede expresar de la siguiente manera

$$P(V) = \frac{3}{2} B_o \left( \left( \frac{V_o}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - \left( \frac{V_o}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right) \left( 1 + \frac{3}{4} (B'_o - 4) \left( \left( \frac{V_o}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right) \right), \quad (1)$$

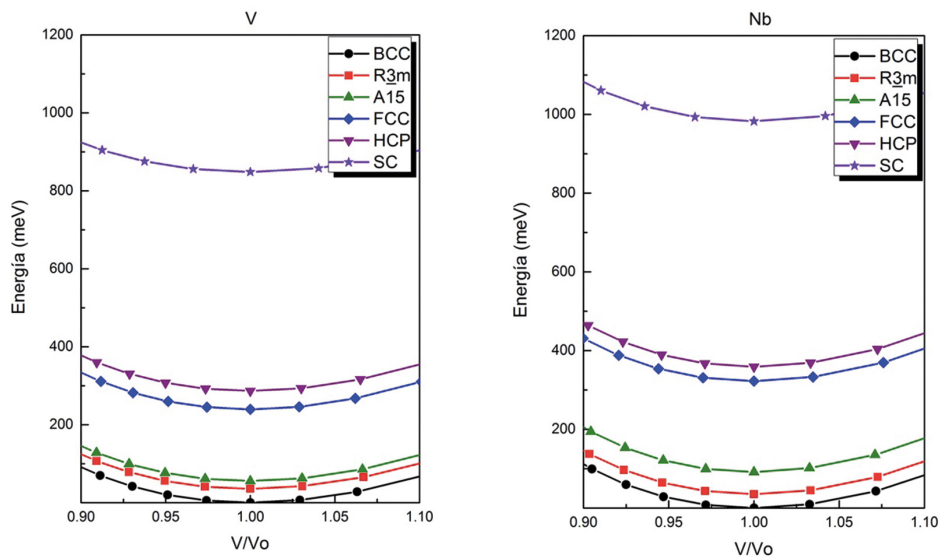
donde  $B_o = -V(\partial P/\partial V)_{P=0}$  es el módulo de volumen,  $B'_o = (\partial B/\partial P)_{P=0}$  es la derivada del módulo de volumen con respecto a la presión y  $V_o$  es el volumen a presión cero. La expresión para la energía total se puede obtener de la ecuación 1, que se expresa de la siguiente manera

$$E(V) = E_o + \frac{9}{16} V_o B_o \left( \left( \left( \frac{V_o}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right)^3 B'_o + \left( \left( \frac{V_o}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right)^2 \left( 6 - 4 \left( \frac{V_o}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right) \right). \quad (2)$$

## Resultados

En los dos casos encontramos que la estructura cristalina con menor energía, tanto para el V como para el Nb, corresponde a la estructura BCC.

Tomando como referencia la energía total de la fase BCC, la Figura 2a muestra las diferencias de energía total ( $\Delta E$ ) para las estructuras hipotéticas propuestas correspondientes al V. Como se puede observar, la fase BCC tiene la energía más baja. Con respecto a la curva BCC, el mínimo de la curva de energía para las estructuras cristalinas hipotéticas  $R\bar{3}m$ , A15, FCC, HCP y SC, se ubica en 35.47 meV, 55.69 meV, 239.41 meV, 286.81 meV y 848.25 meV, respectivamente.



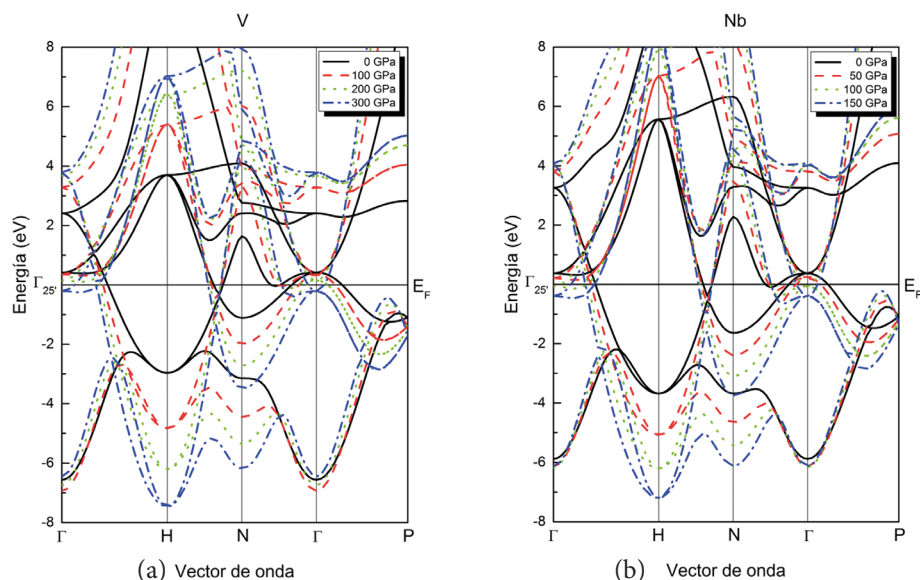
**Figura 2.** Diferencia de energía total de las estructuras cristalinas unitarias BCC del V y Nb, en comparación con las estructuras hipotéticas propuestas.

Considerando el mismo procedimiento para el Nb, encontramos que también la estructura de mínima energía corresponde a la BCC como se muestra en la Figura 2b. Con respecto a la curva BCC, el mínimo de la curva de energía para las estructuras cristalinas hipotéticas R3m, A15, FCC, HCP y SC, se ubica en 35.24 meV, 91.57 meV, 322.44 meV, 358.97 meV y 982.36 meV, respectivamente.

A partir de los cálculos de energía total y haciendo los ajustes a la ecuación de estado de tercer orden de Birch-Murnaghan (ecuaciones 1 y 2), encontramos los parámetros de red y el módulo de volumen tanto para el V como para el Nb en el estado base. Para el caso del V encontramos los parámetros estructurales,  $a = 3.00 \text{ \AA}$ ,  $B_o = 182.23 \text{ GPa}$ ,  $B'_o = 3.61$ , mismos que están en acuerdo con los datos experimentales reportados en la literatura  $aa = 3.03 \text{ \AA}$ ,  $B_o = 161.9 \text{ GPa}$  [14,15]. Por otro lado, para el caso del Nb encontramos los parámetros estructurales,  $aa = 3.31 \text{ \AA}$ ,  $B_o = 165.38 \text{ GPa}$ ,  $B'_o = 3.85$ , que están en acuerdo con los datos experimentales reportados en la literatura  $a = 3.30 \text{ \AA}$ ,  $B_o = 170.2 \text{ GPa}$  (Kittel, C. 2021), (Dimitris, 2014).

Considerando la estructura cristalina del estado base, BCC, tanto para el V como para el Nb, calculamos la estructura de bandas electrónicas, así como su comportamiento con respecto a la presión hidrostática. La Fig. 3a muestra

las estructuras de bandas de energía del V, mientras que la Fig. 3b muestra la correspondiente al Nb, a lo largo de las direcciones de alta simetría en la primera zona de Brillouin de la estructura BCC. Los valores de energía se han desplazado uniformemente para establecer el nivel de Fermi ( $E_F$ ) en energía cero. Las líneas negras continuas muestran los cálculos de la estructura de bandas en el estado base a presión cero, las líneas rojas discontinuas representan las bandas para una presión de 100 GPa (V) y 50 GPa (Nb), las líneas verdes punteadas representan las bandas para una presión de 200 GPa (V) y 100 GPa (Nb), finalmente las líneas azules discontinuas-punteadas representan las bandas para una presión de 300 GPa (V) y 150 GPa (Nb). Un formato similar fue utilizado para la Densidad de Estados Electrónicos (DEE) que se muestra en la Fig. 4.



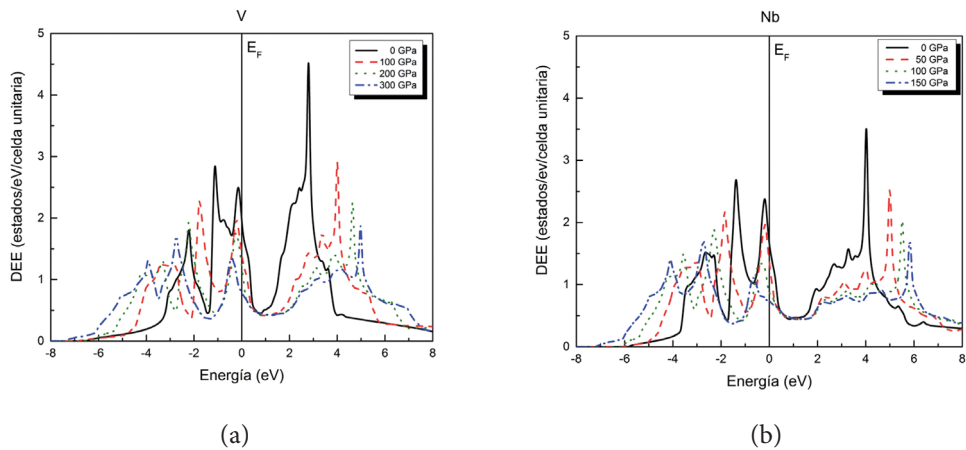
**Figura 3.** Estructura de bandas electrónicas del V y Nb con respecto a la presión, el nivel de Fermi se localiza en el origen de la energía.

En estas figuras, es fácil ver el efecto de la presión hidrostática. Las bandas identificadas como  $\Gamma_{25'}$  cruzan el nivel de Fermi (ver figura 3), localizadas inicialmente para el V en 0.416 eV a 0 GPa, y en -0.208 eV a 300 GPa, mientras que, para el Nb, inicialmente están en 0.372 eV a 0 GPa, y terminan situándose en -0.392 eV a 150 GPa, estas bandas tienen principalmente carácter  $d(t_{2g})$  en ambos casos. Otro efecto interesante es el desplazamiento del pico

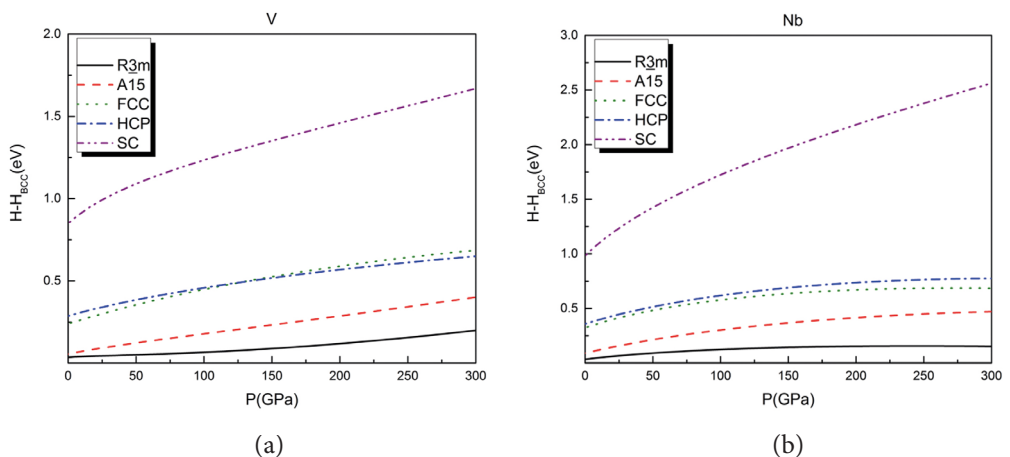
característico por debajo del nivel de Fermi que se mueve de  $-0.144$  eV (0 GPa) a  $-0.407$  eV (300 GPa) en el V, mientras que para el Nb se mueve de  $-0.190$  eV (0 GPa) a  $0.658$  eV (150 GPa) (ver recuadro de la figura 4).

Finalmente, con el fin de encontrar posibles transiciones de fase cristalina entre las diferentes estructuras consideradas en este trabajo, hemos calculado la entalpía ( $H = E + PV$ ) relativa a la estructura BCC en el rango de 0 GPa a 300 GPa.

De acuerdo con nuestros resultados, ni el V, ni el Nb presentan una transición de fase en este intervalo de presión para las estructuras cristalinas consideradas en este trabajo, como se puede apreciar en la figura 5.



**Figura 4.** Densidad de estados electrónicos (DEE) del V y Nb con respecto a la presión.



**Figura 5.** Diferencia de entalpía ( $\Delta H = H - H_{BCC}$ ) con respecto a la presión para las diferentes estructuras cristalinas del V y Nb.



## Conclusiones

En el presente trabajo se realizó un estudio de las propiedades estructurales y electrónicas del V y Nb bajo presión hidrostática hasta 300 GPa. Consideramos las estructuras cristalinas BCC, FCC, SC, HCP,  $R\bar{3}m$  y A15.

Encontramos que la estructura cristalina de mínima energía tanto del V como del Nb es la estructura BCC, en comparación con las otras cinco estructuras hipotéticas propuestas, como era de esperarse (Kittel, C. 2021), (Dimitris, 2014). Con respecto a la estructura BCC, encontramos que el mínimo de la energía para las estructuras cristalinas propuestas  $R\bar{3}m$ , A15, FCC, HCP y SC, se ubica en 35.47 meV, 55.69 meV, 239.41 meV, 286.81 meV y 848.25 meV, respectivamente para el caso del V (ver Fig. 2a), mientras que, para el Nb, encontramos el mínimo de la energía para las estructuras propuestas  $R\bar{3}m$ , A15, FCC, HCP y SC, en 35.24 meV, 91.57 meV, 322.44 meV, 358.97 meV y 982.36 meV, respectivamente. Las ecuaciones de estado P-V calculadas para V y Nb concuerdan bien con los datos experimentales (Kittel, C. 2021), (Dimitris, 2014).

Las bandas características de la estructura BCC identificadas como  $\Gamma_{25'}$  cruzan el nivel de Fermi. En el caso del V se localizan en 0.416 eV a 0 GPa, y en -0.208 eV a 300 GPa. Para el Nb, están en 0.372 eV a 0 GPa, y en -0.392 a 150 GPa, el carácter de estas bandas es  $d(t_{2g})$  en ambos casos. La densidad de estados a nivel Fermi disminuye con la presión en ambos casos. El pico característico por debajo de  $E_F$  se mueve de -0.144 eV (0 GPa) a -0.407 eV (300 GPa) en el V, mientras que para el Nb se mueve de -0.190 eV (0 GPa) a 0.658 eV (150 GPa). Finalmente, no encontramos ninguna transición de fase cristalina hasta una presión de 300 GPa para las estructuras propuestas, tanto para el V, como para el Nb. Sin embargo, las estructuras de bandas electrónicas y las densidades de estados electrónicos muestran un comportamiento similar entre estos metales en valores diferentes de presión.

## Referencias

- [1] Gardner W. E. and Smith T. F. (1966). "Pressure Dependence of the Superconducting Transition Temperature of Vanadium and Niobium". *Phys. Rev.* 144, 233.
- [2] Buzea, C. y Robbie, K. (2005). "Assembling the puzzle of superconducting elements: A Review". *Supercond. Sci. Technol.* 18, R1-R8.
- [3] Nirmala C. and Iyakutti K. (2003). "Electronic phase transition and superconductivity of vanadium under high pressure". *Phys. Rev. B* 67, 094509.
- [4] Eliashberg, G. M. (1960). "Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor". *Sov. Phys. – JETP.* 11, 3.
- [5] Y. Ding, R. Ahuja, J. Shu, P. Chow, W. Luo, and H. K. Mao. (2007). "Structural Phase Transition of Vanadium at 69 GPa". *Phys. Rev. Lett.* 98, 085502.
- [6] W. Luo, R. Ahuja, Y. Ding, and H. K. Mao. (2007). "Unusual lattice dynamics of vanadium under high pressure". *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 104, 16428.
- [7] B. Lee, R. E. Rudd, J. E. Klepeis, P. Söderlind, and A. Landa. (2007). "Theoretical confirmation of a high-pressure rhombohedral phase in vanadium metal". *Phys. Rev. B* 75, 180101(R)
- [8] B. Lee, R. E. Rudd, J. E. Klepeis, and R. Becker. (2008). "Elastic constants and volume changes associated with two high-pressure rhombohedral phase transformations in vanadium". *Phys. Rev. B* 77, 134105.
- [9] Y. X. Wang, Q. Wu, X. R. Chen, and H. Y. Geng. (2016). "Stability of rhombohedral phases in vanadium at high-pressure and high-temperature: first-principles investigations". *Sci. Rep.* 6, 32419.
- [10] Yuichi Akahama, Saori Kawaguchi, Naohisa Hirao, and Yasuo Ohishi. (2021). "High-pressure stability of bcc-vanadium and phase transition to a rhombohedral structure at 200 GPa". *J. Appl. Phys.* 129, 135902.
- [11] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K.H., Kvasnicka, D. y Luitz, J. (2001). "WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties", (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria). ISBN 3-9501031-1-2.
- [12] Perdew, J. P., Burke, K. y Ernzerhof, M. (1996). "Generalized Gradient Approximation Made Simple". *Phys. Rev. Lett.* 77, 18.
- [13] Birch, F. (1947). "Finite elastic strain of cubic crystals". *Phys. Rev.* 71, 11.
- [14] Kittel, C. "Introduction to Solid State Physics", Eighth Edition. John Wiley & Sons, Inc. (2021).
- [15] Dimitris A. Papaconstantopoulos. (2014). "Handbook of the Band Structure of Elemental Solids", Springer New York Heidelberg Dordrecht London, Second Edition. ISBN 978-14419-8263-6.