



División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales

**Propiedades Electrónicas y
Superconductoras del V y Nb bajo
Presión Hidrostática**

TESIS

QUE PRESENTA

GABRIEL FLORES HERNÁNDEZ

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES

DIRECTOR

DR. ALBERTO RUBIO PONCE

2022

Resumen

En este trabajo estudiamos el papel que juegan los fonones en el efecto superconductor. Se investigaron las propiedades estructurales, electrónicas, de fonones y propiedades superconductoras para los metales de transición vanadio (V) y niobio (Nb) bajo presión hidrostática hasta 200 GPa. Analizamos las posibles transiciones fase estructural del V y Nb, asumiendo cinco estructuras cristalinas; la estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC), cúbica centrada en las caras (FCC), cúbica simple (SC), hexagonal compacta (HCP) y la estructura A15, para presiones hasta 200 GPa. Los cálculos se realizaron mediante el método de ondas planas aumentadas linealizadas con potencial completo (FLAPW), implementada en el código WIEN2k y ELK. Usamos 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, mientras que para las propiedades superconductoras se utilizaron las ecuaciones de Eliashberg y para la T_c la ecuación de McMillan-Allen-Dynes. Los resultados indican que no ocurre ninguna transición de fase estructural, entre las estructuras propuestas y que en ambos casos la estructura de mínima energía corresponde a la estructura BCC, con un parametro de red de $a_V = 3.00 \text{ \AA}$ para el V y $a_{Nb} = 3.31 \text{ \AA}$ para el Nb. Encontramos que los fonones L, T_1 y T_2 en el V y Nb, aumentaron en energía con respecto a la presión, sin embargo, en el V la cantidad de fonones $T_{1,2}$ aumentó proporcionalmente con la presión, mientras, en el Nb no hubo cambios significativos. Adicionalmente, el V alcanzó una $T_c = 17.58 \text{ K}$ en 200 GPa, mientras, en el Nb la T_c se mantuvo disminuyendo en el rango de pequeños valores, con respecto a la presión.

Introducción

La superconductividad es la capacidad que poseen algunos materiales para permitir el flujo de electrones sin pérdida de energía (resistencia eléctrica nula). Esto ocurre por debajo de cierta temperatura llamada crítica (T_c). El fenómeno fue descubierto por el físico neerlandés Heike Kamerlingh Onnes en Leiden [1]. La resistencia eléctrica de un conductor común como el cobre (Cu), disminuye gradualmente conforme baja la temperatura, aún en valores cercanos al cero absoluto sigue habiendo resistencia. En el caso de un superconductor la resistencia eléctrica desciende abruptamente a cero por debajo de la T_c (ver Fig. 1a) [1, 2]. Si hacemos que una corriente eléctrica fluya a través de una espira de cable en estado superconductor, en principio, esta permanecerá indefinidamente sin necesidad de una fuente externa de alimentación. Adicionalmente, presenta un estado diamagnético perfecto, conocido como estado Meissner [3]. En este estado, un superconductor tiene la capacidad de expeler campos magnéticos externos aplicados (ver Fig. 1b) [4], mismos que logran penetrar parcialmente en la muestra superconductora [5].

En 1957, la superconductividad fue explicada cualitativamente por la teoría BCS [6], una de las teorías microscópicas más descriptivas del fenómeno. En los años siguientes la comunidad científica unió esfuerzos para lograr extender los alcances de la teoría BCS y obtener resultados predictivos, entre ellos destacan los trabajos de Abrikosov [7], Eliashberg [8], McMillan [9], Allen–Dynes [10], entre otros. Sin embargo, a pesar de este esfuerzo, no fue suficiente para explicar los resultados experimentales de muchos superconductores, sobre todo los de alta T_c .

Actualmente, existen métodos basados en la mecánica cuántica con los que se podrían estudiar las diferentes interacciones que provocan el surgimiento del fenómeno superconductor.

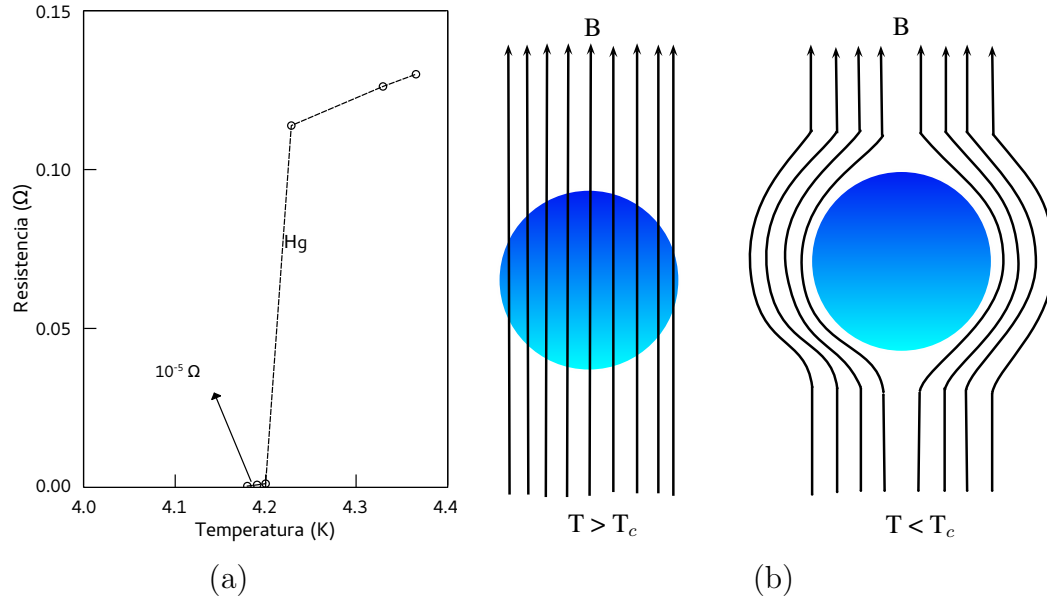


Figura 1: a) Resistencia eléctrica del mercurio (Hg) [1]. b) Representación gráfica del Efecto Meissner [3].

Por otro lado, la presión hidrostática puede provocar cambios considerables en los fenómenos de transporte de los materiales. La comprensión del comportamiento de los parámetros superconductores con respecto a la presión, como la $T_c(P)$, la resistividad eléctrica $\rho(P)$, la susceptibilidad magnética $\chi(P)$, el efecto Hall, entre otros, puede darnos información relacionada con el mecanismo responsable de la superconductividad. Un aumento de T_c con respecto a la presión, implica que el material podría alcanzar valores más altos de T_c a presión atmosférica.

Experimentalmente, la superconductividad bajo presión se investiga en celdas con yunque de diamante (DAC por sus siglas en inglés) [11, 12]. En forma hidrostática se utiliza un medio transmisor de presión como un gas [13, 14], donde la muestra se caracteriza *in situ* por varias técnicas de espectroscopia, por ejemplo, difracción de rayos X [15–17]. Teóricamente, se lleva a cabo empleando diversos métodos de cálculo, tanto semiempíricos como de primeros principios [18–23]. En algunos casos un modelo teórico puede ayudar a predecir características inusuales [24, 25], por ejemplo, las singularidades de Van Hove [26], las anomalías de Kohn en las vibraciones de la red [27], las transiciones de Lifshitz en la superficie de Fermi [28], entre otros.

El objetivo del presente trabajo consiste en realizar un estudio teórico de la

superconductividad en condiciones de presión hidrostática (hasta 200 GPa), donde analizaremos las propiedades estructurales, electrónicas y superconductoras de los metales de transición vanadio (V) y niobio (Nb).

Con el fin de determinar sus diagramas de fase hasta 200 GPa, consideramos la estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (BCC) y cuatro estructuras cristalinas hipotéticas, la cúbica simple (SC), la cúbica centrada en las caras (FCC), la hexagonal compacta (HCP) y la A15 (ver Fig. 2).

Para realizar este trabajo se empleó la teoría del funcional de la densidad (*Density Functional Theory* - DFT) [29, 30], implementada en los paquetes de cálculo WIEN2k y ELK [31, 32].

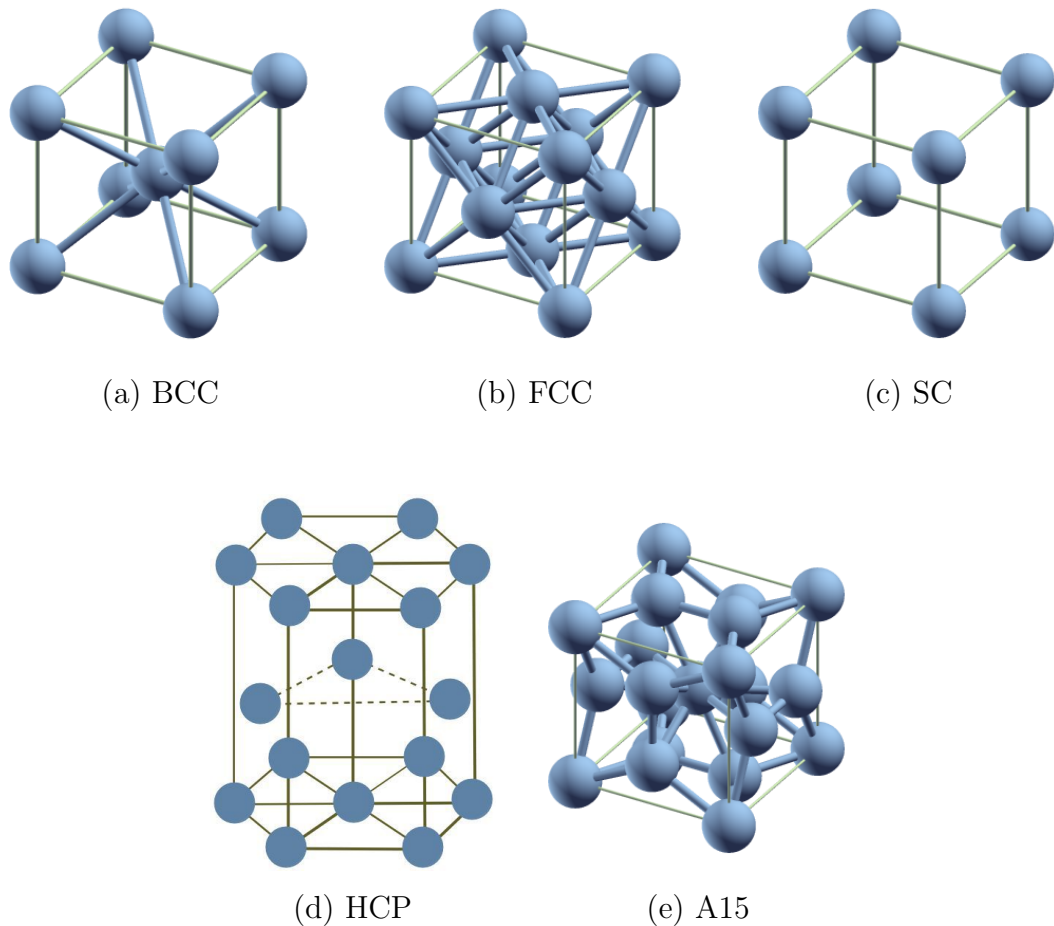


Figura 2: Estructuras cristalinas propuestas para el V y Nb.

Los objetivos del presente trabajo son:

- Determinar las posibles transiciones de fase estructural debido a la presión hidrostática hasta 200 GPa.
- Visualizar los cambios en la dispersión de los estados electrónicos y fonónicos.
- Calcular el parámetro λ_{ef} de acoplamiento electrón – fonón con respecto a la presión.
- Obtener la temperatura crítica con respecto a la presión, utilizando la relación de McMillan–Allen–Dynes.

La estructura del trabajo consta de cinco capítulos: el capítulo I, corresponde a los Antecedentes y estado del arte, en el capítulo II, se presenta la Teoría, en el capítulo III se describe la Metodología, en el capítulo IV se comparan los resultados obtenidos con los reportados en la literatura, finalmente, nuestras conclusiones se muestran en el capítulo V.

Capítulo 1

Antecedentes y estado del arte

Las propiedades de cualquier material, en particular los metales, sea electrónica, magnética, óptica, mecánica, fenómenos de transporte, dependen de su estructura cristalina [33–35]. En el caso del V y Nb ambos metales de transición del grupo VB, presentan una estructura cristalina BCC en el estado base (ver Fig. 1.1)[36].

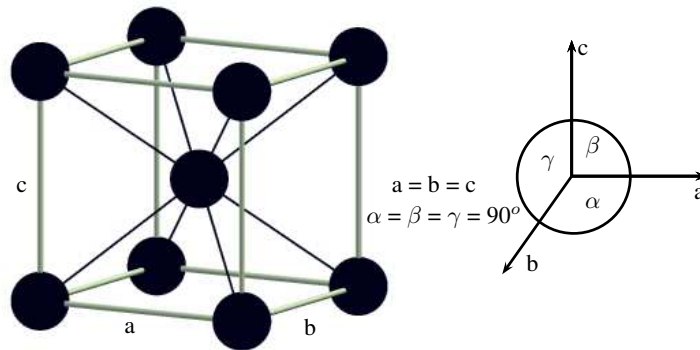


Figura 1.1: Estructura cristalina BCC.

El V y Nb son superconductores con una T_c igual a 5.40 K y 9.25 K, respectivamente. Excepto por el V, Nb y tecnecio (Tc), todos los otros superconductores de tipo II son compuestos o aleaciones.

Los superconductores de tipo I, se descubrieron primero, su T_c es muy baja. Su transición a la fase superconductora es brusca y pasan inmediatamente al estado Meissner, es decir, expulsan el campo magnético externo aplicado por completo,

siempre y cuando sea menor a un cierto valor, conocido como campo magnético crítico (H_c).

Por otro lado, los superconductores de tipo II tienen una transición del estado normal al estado superconductor de manera gradual, existiendo una región con una penetración parcial del campo magnético externo, que comprende entre el campo magnético crítico 1 (H_{c1}) y el campomagnético crítico 2 (H_{c2}). Por debajo del H_{c1} , la muestra pasa al estado diamagnético. En 1957, Alekséi Alekséyevich Abrikósov, físico ruso, dio una explicación de estas propiedades magnéticas, propuso el “estado mixto” (ver Fig. 1.2). En esta región se generan fenómenos peculiares conocidos vórtices de flujo magnético o vórtices de Abrikósov [7, 37].

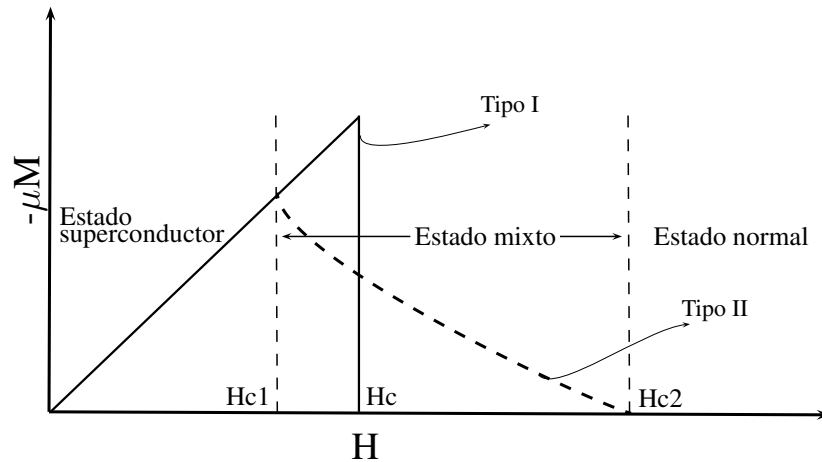


Figura 1.2: Comportamiento de los Materiales superconductores tipo I y II, respecto a un campo magnético externo H .

El V en su estado superconductor presenta campos magnéticos críticos, H_{c1} y H_{c2} de 141 mT y 268 mT, respectivamente [38–40]. Su mejor desempeño se encuentra en sistemas combinados, por ejemplo, en las aplicaciones con imanes superconductores. En 1953 se llevaron a cabo investigaciones en compuestos de silicio (Si) y galio (Ga), entre los cuales el V_3Si presentó superconductividad a 17.1 K [41]. Asimismo, se encontró la cinta V_3Ga [42, 43], con una T_c de 15.9 K que posteriormente fue utilizada en un sistema magnético superconductor de 17.5 T [44].

Algunos compuestos de superconductores de tipo II con V son expuestos a continuación en la tabla 1.1.

Tabla 1.1: Materiales superconductores de bajas temperaturas tipo II con V.

Material	T_c (K)	Estructura	Referencia
V	5.3	BCC	Exp. [39]
V ₃ In	13.9	A15	Exp. [45]
V ₃ Ga	15.9	A15	Exp. [46]
V ₃ Si	17.1	A15	Exp. [41]

El Nb fue el primer superconductor en su tipo, ya que presentaba un potencial de aplicaciones tecnológicas interesantes, como es el caso de radiofrecuencias (SRF), donde ha sido el metal seleccionado por décadas [47]. Es el elemento de la tabla periódica con la temperatura crítica más alta ($T_c = 9.25$ K) y el campo magnético crítico inferior más alto ($H_{c1} = 180$ mT) [47–49].

Por otro lado, el Nb se distingue entre los compuestos intermetálicos tipo A15 (A_3B) por sus aplicaciones donde son necesarios campos magnéticos intensos, por ejemplo, en escáneres MRI y espectrómetros NMR [50–52]. El Nb₃Sn ha sido utilizado en sistemas magnéticos superconductores con campo magnéticos de 17.5 T [44] y una $T_c = 18.1$ K, mientras que el Nb₃Ge tuvo el record de la más alta $T_c = 23.2$ K, entre 1973 y 1986 [53]. En cambio, otros compuestos con elementos del grupo IIIA y IVA como el Nb₃Ga, Nb₃Si y Nb₃Al, no han tenido aplicaciones, debido a su estabilización química tan complicada [54].

Adicionalmente, debido a las propiedades magnéticas de las aleaciones de Nb y Ti, han tenido aplicaciones médicas [55], técnicas y científicas importantes [49]. El Nb₃Ti₂ sobresale por ser muy dúctil, fue utilizado en supermagnetos en aceleradores de partículas por Berlincourt y Hake en 1963 [56]. Por su lado, el compuesto NbN ha sido ocasionalmente elegido por tener la $T_c = 16.1$ K más alta de los superconductores tipo B1 (NbC, TaC, WC, ZrN y MoC) [47, 57, 58].

El avance en el descubrimiento de nuevos materiales continuó y surgieron los superconductores de alta temperatura crítica (HTC). Actualmente, el V y Nb siguen formando compuestos con estructuras cristalinas más complejas con aplicaciones tecnológicas importantes como: VBa₉Cu₁₀O₂₀₊, NbBa₉Cu₁₀O₂₀₊, CdNbBa₉Cu₁₀O₂₀₊, Sn₅Te₅Ba₂VMg₁₁O₂₂₊, Sn_xSbTe_xBa₂V_xMg_xO_x, entre otros [58].

Algunos compuestos de superconductores de tipo II, con Nb son presentados en la tabla 1.2.

Tabla 1.2: Materiales superconductores de bajas temperaturas tipo II con Nb.

Material	T_c (K)	Estructura	Referencia
Nb	9.25	BCC	Exp.
Nb _{0.6} Ti _{0.4}	9.8	BCC	Exp. [56]
NbN	16.0	B1	[59]
Nb ₃ Ga	20.3	A15	Exp. [60]
Nb ₃ Al	18.8	A15	Exp. [61]
Nb ₃ Sn	18.3	A15	Exp. [62]
Nb ₃ Si	18.0	A15	Exp. [63]
Nb ₃ Ge	23.2	A15	Exp. [53]

En otro contexto, con el objetivo de entender el fenómeno superconductor y llegar a temperaturas de transición superconductoras más cercanas a la temperatura ambiente, se han realizado estudios del comportamiento de la superconductividad con respecto a la presión hidrostática.

Experimentalmente en 1995 Akahama *et al.*, evaluaron los efectos de la presión hidrostática en la superconductividad del V hasta 50 GPa, donde encontraron una dependencia positiva, la T_c alcanzo 9.6 K a 49 GPa [14]. Poco después, en 1999 Ishizuka *et al.*, también reportaron un aumento, $T_c = 17.2$ K a 120 GPa, que fue la más alta en ese momento entre los elementos metálicos [64].

Por otro lado, en 2003 Louis e Iyakutti reportaron resultados de cálculos numéricos relacionados con las propiedades espectrales y superconductoras del V bajo presión hidrostática considerando las fases cristalinas BCC, FCC, SC y SH [65]. En ese trabajo, se predice una transición de fase cristalina de BCC a SC a 139 GPa. Trabajos más recientes de Ding *et al.* [66]), Qiu y Marcus [67], y Klepeis *et al.* [68], mencionan una posible transición de fase estructural del V bajo presión, sin embargo, no se ha podido comprobar experimentalmente.

En 1997 Struzhkin *et al.*, llevaron a cabo mediciones de la T_c del Nb hasta 132 GPa, donde observaron que la T_c disminuía continuamente de manera casi lineal hasta 4.7 K [69].

Finalmente, se ha encontrado que no hay un comportamiento común en los superconductores con respecto a la presión hidrostática, como lo podemos ver en la Fig. 1.3 [70, 71].

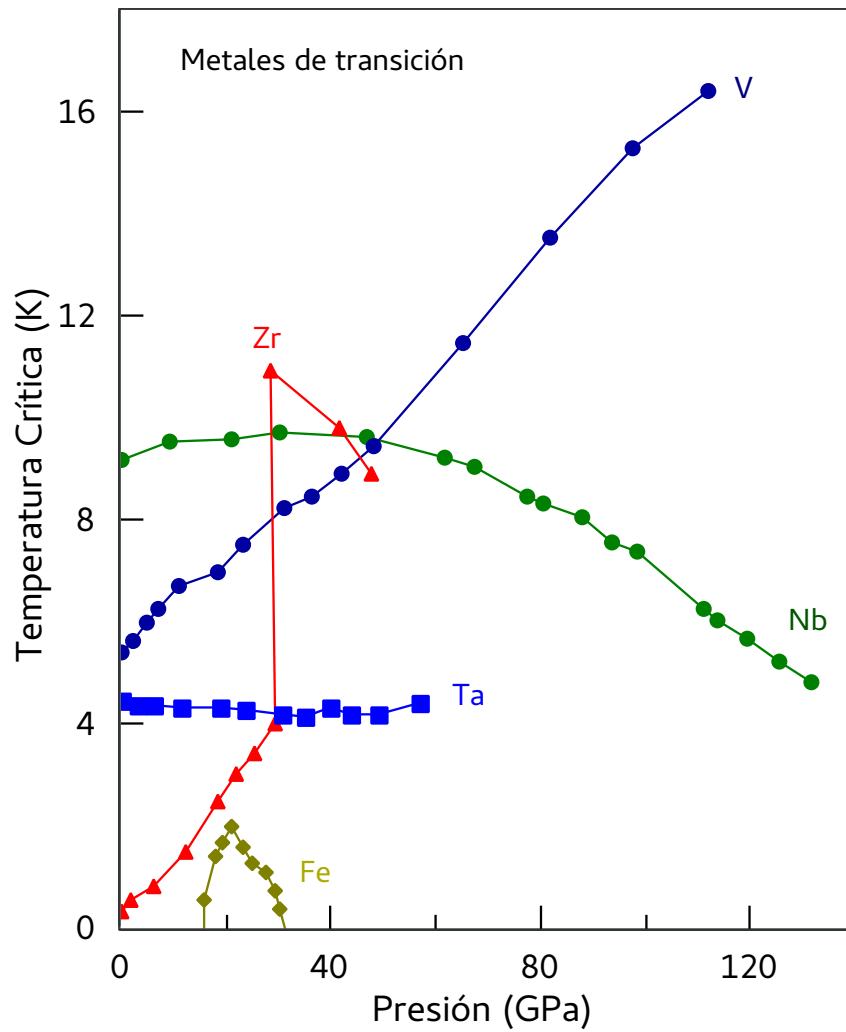


Figura 1.3: Temperatura crítica (T_c) con respecto a la presión hidrostática [71].

Capítulo 2

Teoría

2.1. Teoría de funcionales de la densidad

Desde el punto de vista teórico, existen varios métodos conocidos como de primeros principios para establecer el estado base de un material en particular, que puede ser representado como un problema de muchos cuerpos. Uno de estos métodos está basado en la Teoría del Funcional de la Densidad (*Density Functional Theory* - DFT) [29, 30]. Esta permite establecer una funcional de la densidad electrónica para determinar el estado de mínima energía tanto de un sistema pequeño como un átomo o una molécula, como de sistemas periódicos como un sólido. El objetivo más importante de la DFT es determinar las propiedades de un sistema de N electrones interactuantes en el estado base, a través de su densidad electrónica en lugar de trabajar con funciones de onda multielectrónicas, de esta manera, el sistema depende solo de las coordenadas espaciales y del espín, mientras que las funciones de onda de M núcleos y N electrones dependen de $3(M + MN)$ variables.

Un sólido es una distribución periódica de átomos que están formados por un núcleo pesado con carga positiva y electrones, partículas con carga negativa mucho más ligeros que los núcleos. Estos electrones interactúan entre sí y también con los núcleos. Si consideramos M núcleos y N electrones, entonces tenemos un sistema de $M + MN$ partículas, cuya función de onda tiene la forma siguiente

$$\psi = \psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{MN}), \quad (2.1)$$

\vec{r}_i determina la posición de los electrones, mientras que \vec{R}_j la de los núcleos, de esta manera tenemos un sistema con $3(M + MN)$ grados de libertad, que satisface la relación

$$H\psi = E\psi. \quad (2.2)$$

Así tenemos que para $M + MN$ partículas, H tiene la forma

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_j \frac{\nabla_{\vec{R}_j}^2}{M_j} + \frac{1}{2}k \sum_{i \neq j} \frac{Z^2 e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - k \sum_{ij} \frac{Ze^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2}k \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}, \quad (2.3)$$

donde $k = 1/4\pi\epsilon_0$, m_i es la masa del electrón que se encuentra en \vec{r}_i , mientras que M_j es la masa del núcleo que se ubica en \vec{R}_j . El primer término de la ecuación representa la energía cinética de los electrones, el segundo a la energía cinética de los núcleos, el tercero a la interacción coulombiana electrón–electrón, el cuarto a la interacción coulombiana núcleo–electrón y finalmente el último término a la interacción coulombiana núcleo–núcleo. La solución de esta ecuación es complicada, por lo tanto, debemos hacer aproximaciones.

Debido a que los núcleos son mucho más pesados que los electrones ($M_n \gg m_e$). En primera aproximación (Aproximación de Born-Oppenheimer), despreciamos su movilidad, es decir, $\vec{R}_j = \text{cte}$. De esta manera, el segundo término de la Ec. 2.3 desaparece ($\nabla_{\vec{R}_j}^2 = 0$) y el término $|\vec{R}_i - \vec{R}_j|$ adquiere un valor constante. Por lo tanto, el hamiltoniano 2.3 lo podemos enunciar como:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \frac{1}{2}k \sum_{i \neq j} \frac{Z^2 e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - k \sum_{ij} \frac{Ze^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}. \quad (2.4)$$

Con esta aproximación los núcleos al estar fijos forman una relación de carga positiva, que corresponde a un potencial externo ($V_{ext}(\vec{r})$) al gas de electrones. El hamiltoniano de un sistema de N electrones, moviéndose a través de un potencial externo y la repulsión mutua de Coulomb, tendrá la forma:

$$H = T + U + V. \quad (2.5)$$

donde

$$V = \int V_{ext}(\vec{r})\psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r})d^3\vec{r}. \quad (2.6)$$

De esta manera, la energía del estado base de este sistema estará dado por

$$E = \langle \psi(\vec{r}) | H | \psi(\vec{r}) \rangle. \quad (2.7)$$

En 1964 Hohenberg y Kohn publicaron un trabajo donde mostraron que toda la información necesaria de un sistema electrónico se encuentra en la densidad electrónica y por lo tanto, la energía es una funcional de la densidad, es decir

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + U[\rho(\vec{r})] + \int d\vec{r}\rho(\vec{r})V_{ext}, \quad (2.8)$$

donde la densidad electrónica del estado base se define como

$$\rho(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|^2. \quad (2.9)$$

Para un valor apropiado de $\rho(\vec{r})$, la energía $E[\rho(\vec{r})]$ tendría el valor correspondiente a la energía del estado base, que asumiría el valor mínimo bajo la condición

$$N[\rho(\vec{r})] \equiv \int \rho_0(\vec{r})d\vec{r} = N \quad (2.10)$$

De esta manera, la funcional $E[\rho(\vec{r})]$ tiene su mínimo siempre y cuando la densidad electrónica está en el equilibrio, es decir, $\rho_0(\vec{r})$, por lo tanto, la energía E_0 es equivalente a la energía del estado base.

$$\min E[\rho(\vec{r})] \equiv E[\rho_0(\vec{r})] \equiv E_0 \quad (2.11)$$

En consecuencia, $\rho_0(\vec{r})$ determina N y $V_{ext}(\vec{r})$, por lo tanto, también todas las propiedades del estado base.

En 1965, Kohn y Sham presentaron una forma novedosa para construir la densidad electrónica del estado base, usando para ello un sistema de N electrones no interactuantes, lo que implica que puede ser representado por un determinante de Slater, así, el sistema se convierte en un conjunto de N ecuaciones independientes,

por lo que ahora el problema ha de resolverse en función de $\phi(\vec{r})$ y no de la función de onda $\psi(\vec{r})$. De estas forma, tenemos que

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \rho_i(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\vec{r})\phi_i(\vec{r}). \quad (2.12)$$

Mientras que la ecuación de Kohn-Sham se puede expresar de la siguiente manera

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}_i}^2 + V_{eff}\right)\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}). \quad (2.13)$$

Ahora cada electrón se puede mover de manera independiente bajo la influencia de un potencial efectivo (V_{eff}), que considera todas las interacciones con los otros electrones y se puede representar por la siguiente relación

$$V_{eff} = \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}[\rho(\vec{r})], \quad (2.14)$$

donde el primer término de la derecha describe la repulsión de Coulomb electrón-electrón, $V_{ext}(\vec{r})$ es el potencial externo, y el último término $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ corresponde al funcional de intercambio y correlación (*xc - Exchange-Correlation*), que lo podemos expresar de la siguiente manera

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (2.15)$$

Existen varios tipos de aproximaciones para el término de intercambio-correlación. Primero tenemos las funcionales que sólo dependen de la densidad (ρ) (LDA - *Local Density Approximation*). Funcionales que adicionan un término, relacionado con el gradiente de la densidad ($\rho, \nabla\rho$) (GGA - *Generalized Gradient Approximation*). Funcionales que además de los anteriores agregan términos relacionados con la energía cinética ($\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho$) (Meta-GGA), Hyper-GGA, Híbridos, entre otros.

En nuestro caso, utilizaremos la aproximación de gradiente generalizado propuesta Perdew, Burke y Ernzerhof en 1996 [72],

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d\vec{r}\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})). \quad (2.16)$$

2.2. Método FLAPW

El movimiento de un electrón en un potencial periódico es aproximado por los métodos de ondas planas aumentadas (APW – *Augmented plane-wave*), tienen su base en la aproximación realizada por Slater en 1937 [73]. Él propuso representar a los átomos como esferas simétricas y adentro de la esfera, un potencial con la misma simetría, mientras que en el exterior toma un valor constante. De esta manera, internamente la función de onda es expandida con armónicos esféricos y en el exterior se utilizan ondas planas.

Una variante de esta aproximación se obtiene con el método de ondas planas aumentadas linealizadas con potencial completo (FLAPW – *full-potential linearized augmented-plane-wave*) [22, 31]. Este método divide la celda en dos regiones (Fig. 2.1), (I) una región ocupada por esferas centradas en los núcleos atómicos muy cercanas entre sí, sin superponerse (*muffin-tin*) y (II) zona intersticial, entre las esferas.

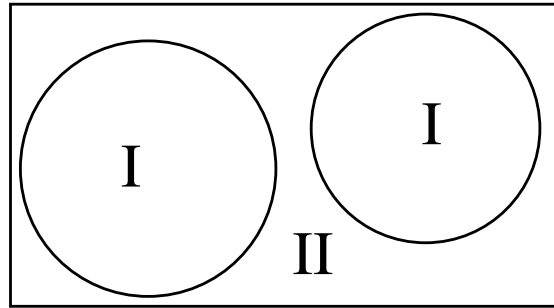


Figura 2.1: Esferas atómicas dentro de una celda unitaria (I) y región intersticial (II).

En esta configuración, las regiones *muffin-tin* confinan la mayor densidad de carga de los electrones cercanos al núcleo. De esta manera, las representaciones para las diferentes regiones son:

I. Dentro de la esfera atómica t de radio R_t , se usan combinaciones lineales de funciones radiales y armónicos esféricos $Y_{lm}(\vec{r})$

$$\phi_{\vec{k}_n} = \sum_{lm} \left(A_{lm, \vec{k}_n} u_l(r, E_l) + B_{lm, \vec{k}_n} \dot{u}_l(r, E_l) \right) Y_{lm}(\vec{r}) \quad (2.17)$$

donde $u_l(r, E_l)$ es la solución de la ecuación radial de Kohn–Sham para la energía E_l y $\dot{u}_l(r, E_l)$ es su derivada correspondiente para la misma energía, que multiplica la parte esférica del potencial dentro de la esfera t . La combinación lineal de estas dos funciones constituyen la linealización de la función radial; los coeficientes A_{lm} y B_{lm} son funciones de \vec{k}_n , que están determinados por las condiciones de frontera.

II. En la región intersticial se utiliza una expansión de ondas planas

$$\phi_{\vec{k}_n} = \frac{1}{\sqrt{\omega}} e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}}, \quad (2.18)$$

donde \vec{k}_n es el vector de onda dentro de la primera zona de Brillouin.

2.3. Aproximación de gradiente generalizado (GGA)

Existen varias aproximaciones para obtener la energía de intercambio E_x y la energía de correlación E_c de un sistema de muchos electrones interactuantes, por ejemplo: *local-density approximation* (LDA), *generalized gradient approximation* (GGA), Meta-GGA, Hyper-GGA, entre otras, [72, 74–76].

En nuestro caso utilizaremos la aproximación de gradiente generalizado, en la versión propuesta por Perdew-Burke-Ernzerhof en 1996 [72], debido a que describe de manera correcta los sistemas que trataremos en este trabajo de investigación. En comparación con la LDA, la GGA tiende a mejorar la energía de intercambio–correlación (E_{xc}), ya que considera en cada punto el valor de la densidad electrónica y su gradiente

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (2.19)$$

donde $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})]$ corresponde a la energía de intercambio–correlación y depende tanto de la densidad local electrónica, como de su variación alrededor.

2.4. Función de Eliashberg

La teoría BCS de los autores John Bardeen, Leon Neil Cooper y John Robert Schrieffer fue propuesta en 1957 [6], es considerada como la teoría más importante de la superconductividad desde el punto de vista microscópico. Para explicar el comportamiento electrónico de los primeros superconductores, consideraron el acoplamiento electrón–fonón como el mecanismo clave para la superconductividad. En esencia, BCS plantea que si colocamos dos electrones sobre el nivel de Fermi y por alguna razón ellos se atraen, aún cuando esa interacción sea pequeña, se ordenarán en una forma muy particular, conocida como Par de Cooper. Por esta razón, una capa de electrones alrededor del nivel de Fermi se reorganizará formando Pares de Cooper. Estos estados estarán ahora ocupados, por lo tanto, serán inaccesibles para los electrones no–apareados, en consecuencia, se formará una brecha de energía prohibida, conocida como brecha superconductora.

En 1960, Gerasim Matveevich Eliashberg no solo analiza la estructura electrónica y fonónica, sino que también incluye interacción dinámica entre los electrones y fonones [8].

La teoría de Eliashberg incorpora de manera explícita el acoplamiento electrón–fonon en el hamiltoniano de interacción, que resuelve utilizando la funciones de Green de los electrones en el superconductor, cosa que no sucede en la teoría BCS. Asimismo, hace énfasis en el espectro fonónico, y también considera la repulsión coulombiana (μ^*) entre electrones. La parte central de la teoría de Eliashberg es la función $\alpha^2 F(\omega)$,

$$\alpha^2 F(\omega) = \sum_{k, k', q} \left| g(k, k', q) \right|^2 \delta(\varepsilon_k - E_F) \delta(\varepsilon_{k'} - E_F) \delta(\omega - \omega_q) / N(E_F), \quad (2.20)$$

la cual expresa la interacción electrón–fonón en la forma de una densidad espectral $F(\omega)$. En donde, $g(k, k', q)$ es el elemento de la matriz electrón–fonón, $N(E_F)$ es la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi, las δ 's restringen las sumatorias sobre k y k' y ω_q es la frecuencia del fonón.

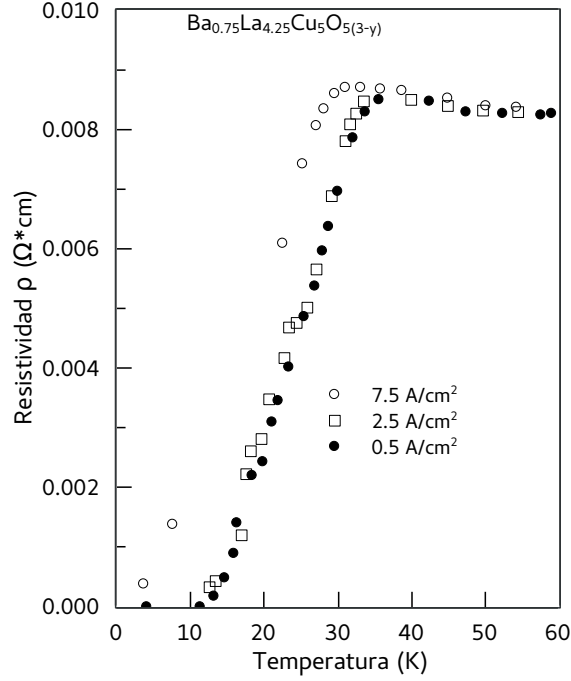


Figura 2.2: Comportamiento de la resistividad con respecto a la temperatura en el compuesto Ba-La-Cu-O, para diferentes densidades de corriente [77].

Con el conocimiento de la función espectral $\alpha^2 F(\omega)$, se pueden resolver iterativamente las ecuaciones que relacionan el gap (Δ_o), las cuales involucran dos ecuaciones no-lineales acopladas que toman la siguiente forma [78] en los ejes de la frecuencia imaginaria

$$Z(i\omega_n) \Delta(i\omega_n) = \pi T \sum_m [\lambda(n-m) - \mu^*(\omega_c) \theta(\omega_c - \omega_m)] \times \frac{\Delta(i\omega_n)}{\sqrt{\omega_m^2 + \Delta^2(i\omega_m)}}, \quad (2.21)$$

$$Z(i\omega_n) = 1 + \frac{\pi T}{\omega_n} \sum_m \lambda(n-m) \frac{\omega_m}{\sqrt{\omega_m^2 + \Delta^2(i\omega_m)}}, \quad (2.22)$$

donde $\Delta(i\omega_n)$ es el gap de Matsubara y $Z(i\omega_n)$ es el factor de re-normalización en el conjunto de frecuencias de Matsubara [79], $\omega_n = \pi T(2n-1)$, con temperatura T en unidades de energía.

Asimismo, integrando la función $\alpha^2 F(\omega)$, nos proporciona la constante de aco-

plamiento electrón-fonón λ ,

$$\lambda = 2 \int_0^\infty \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega. \quad (2.23)$$

Por último, expresiones analíticas obtenidas de las ecuaciones de Eliashberg (Ecs. 2.22 y 2.21), logran el objetivo de aproximar la T_c en términos de la constante λ de acoplamiento electrón-fonón y el pseudopotencial de coulomb μ^*

$$T_c = 1.13\hbar\omega_c \exp \left[\frac{1 - \lambda}{\lambda - \mu^*} \right], \quad (2.24)$$

donde esta ecuación se reduce a la ecuación BCS para T_c , con $\exp[-1/N(0)V]$ [6]. Asimismo, soluciones numéricas para valores en el rango $10^{-3} \text{ K} < T_c < 20 \text{ K}$ y $0 < \mu^* < 0.2$, la T_c puede ser aproximada por la expresión de McMillan [9]

$$T_c = \frac{\Theta_D}{1.45} \exp \left[-\frac{1.04(1 + \lambda_{ef})}{\lambda_{ef} - \mu^*(1 + 0.62\lambda_{ef})} \right], \quad (2.25)$$

donde, Θ_D es la temperatura de Debye [80] y μ^* es el pseudopotencial de Coulomb.

De manera análoga, como extensión de la expresión de McMillan, Allen y Dynes [10] replazan $\Theta_D/1.45$ por $\omega_{log}^{ph}/1.2$,

$$T_c = \frac{\omega_{log}^{ph}}{1.2} \exp \left[-\frac{1.04(1 + \lambda_{ef})}{\lambda_{ef} - \mu^*(1 + 0.62\lambda_{ef})} \right], \quad (2.26)$$

donde ω_{log}^{ph} representa el promedio logarítmico de la frecuencia del fonón característico, y es obtenido de

$$\omega_{log}^{ph} = \exp \left\{ \frac{2}{\lambda} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} \alpha^2(\omega) F(\omega) \ln \omega \right\}. \quad (2.27)$$

A diferencia de la Ec. 2.25, Allen y Dynes desarrollaron más de 300 soluciones numéricas a las ecuaciones de Eliashberg. Entre los cuales, 227 cálculos representan el rango $0 \leq \mu^* \leq 0.20$ y $0.3 < \lambda < 10$.

Capítulo 3

Metodología

Las propiedades electrónicas y estructurales del V y Nb se obtuvieron usando el método de FLAPW, en el marco de la DFT, implementada en el código WIEN2k [31]. En nuestro estudio usamos la GGA con la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), para la parte de intercambio-correlación de la energía total [72]. Para minimizar la energía total consideramos un corte de ondas planas $R_{mt}K_{max} = 9.0$ (donde R_{mt} es el radio *muffin-tin*, que corresponde al radio más pequeño de las esferas atómicas en cada una de las celdas unitarias y K_{max} 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 simple, SC ($Pm\bar{3}m = O_h^1$, grupo espacial 221), la A15 ($Pm\bar{3}n = O_h^3$, grupo espacial 223), la cúbica centrada en las caras FCC ($Fm\bar{3}m = O_h^5$, grupo espacial 225) y la hexagonal compacta HCP ($P6_3/mmc = O_{6h}^4$, grupo espacial 194). Para las estructuras cúbicas se consideraron $17 \times 17 \times 17$ puntos k en el área irreducible de la primera zona de Brillouin, 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) [81], que se puede expresar de la siguiente manera

$$P(V) = \frac{3}{2}B_0 (\eta^7 - \eta^5) \left(1 + \frac{3}{4}(B'_0 - 4)(\eta^2 - 1) \right), \quad (3.1)$$

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, $\eta = (V_0/V)^{1/3}$ y V_0 es el volumen a presión cero. La expresión para la energía total se puede obtener de la ecuación anterior, que se expresa de la siguiente manera

$$E(V) = E_0 + \frac{9}{16}V_0B_0 \left((\eta^2 - 1)^3 B'_o + (\eta^2 - 1)^2 (6 - 4\eta^2) \right). \quad (3.2)$$

El cálculo de la función $\alpha^2 F(\omega)$ y solución de las ecuaciones de Eliashberg se llevó a cabo con el código ELK [32], mientras que las temperaturas de transición (T_c) de los metales vanadio y niobio con respecto a la presión hasta 200 GPa, fueron obtenidas por la aproximación analítica de McMillan–Allen–Dynes.

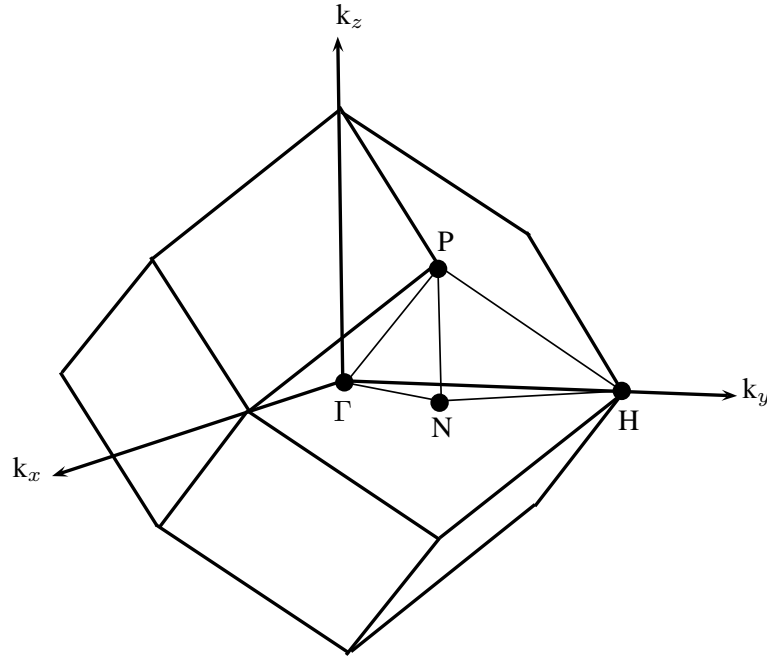


Figura 3.1: Primera zona de Brillouin de una red BCC ilustrando los puntos críticos de alta simetría Γ , P , H y N .

Capítulo 4

Resultados

4.1. Propiedades estructurales

El estudio de las propiedades electrónicas y estructurales en materiales elementales en condiciones de alta presión es un tema fundamental en la física de la materia condensada. El V y Nb son metales de transición del grupo VB de la tabla periódica, en su estado base presentan la misma estructura cristalina BCC y ambos son materiales superconductores. La 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 [82]. 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. 4.1). 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 [65, 71]. Este comportamiento muy particular es debido a los cambios en la estructura electrónica inducidos por la presión hidrostática. 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) [8]. Por lo anterior, es importante estudiar las propiedades estructurales y electrónicas de estos materiales bajo presión hidrostática.

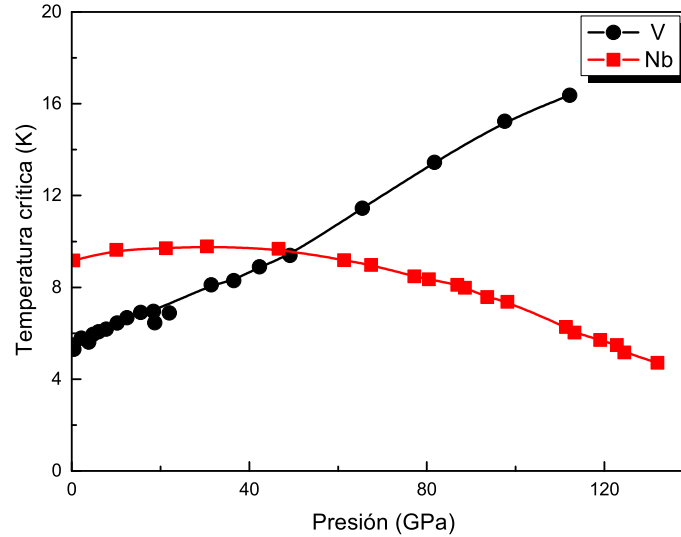


Figura 4.1: Comportamiento de la temperatura crítica con respecto a la presión hidrostática para el V y Nb.

4.2. Optimización de estructuras cristalinas

Un punto importante en nuestro estudio es establecer las propiedades estructurales tanto del V como del Nb. Para obtener la estructura cristalina de mínima energía y estudiar su comportamiento con respecto a la presión hidrostática, se proponen cinco estructuras cristalinas, BCC, A15, FCC, HCP y SC, tanto para el V como para el Nb (ver Fig. 2).

Los parámetros optimizados de la celda cristalina corresponden a su estado de menor energía. Es decir, cuando la geometría del sistema se encuentra en su forma más estable. Para obtener este estado, es necesario variar el volumen de la celda unitaria y obtener la energía correspondiente. Posteriormente, se hace un ajuste de la gráfica E vs V con la ecuación de estado de tercer orden de Birch-Murnaghan (Ecs. 3.1), de esta manera se obtienen, la energía del estado base (E_0), el volumen a presión cero (V_0), el modulo de volumen B_0 y su primer derivada B'_0 .

En las figuras 4.2 y 4.3 se observa que la estructura cristalina de menor energía encontrada fue la BCC para ambos metales. Tomando como referencia la energía

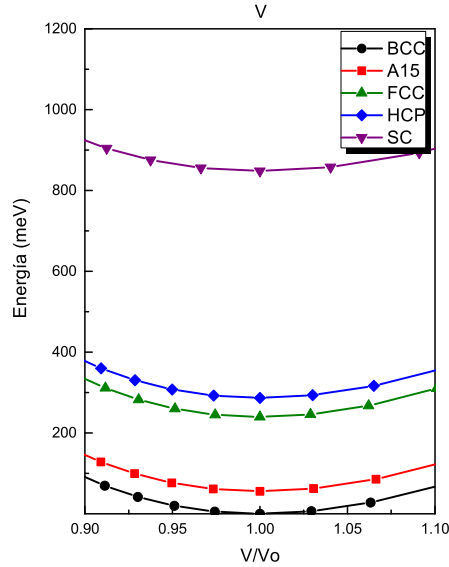


Figura 4.2: Diferencia de energía total de las estructuras cristalinas unitarias BCC del V, en comparación con las estructuras hipotéticas propuestas.

total de la fase BCC, la Figura 4.2 muestra las diferencias de energía total (ΔE) 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 A15, FCC, HCP y SC, se ubica en 55.69 meV, 239.41 meV, 286.81 meV y 848.25 meV, respectivamente.

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 4.3. Con respecto a la curva BCC, el mínimo de la curva de energía para las estructuras cristalinas hipotéticas A15, FCC, HCP y SC, se ubica en 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 con la ecuación de estado de tercer orden de Birch-Murnaghan (Ec. 3.1), 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, $a_V = 3.00\text{\AA}$, $B_o = 182.23\text{ GPa}$,

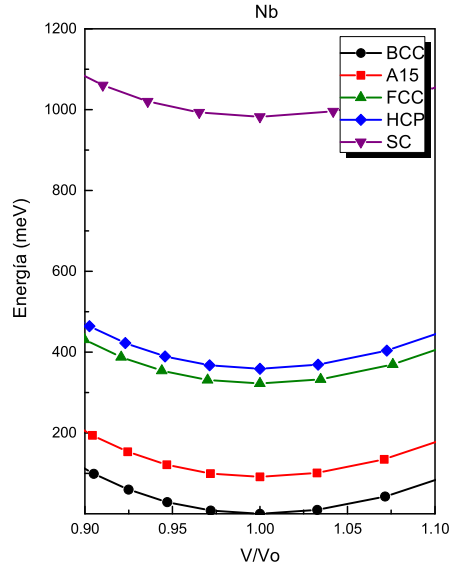


Figura 4.3: Diferencia de energía total de las estructuras cristalinas unitarias BCC del Nb, en comparación con las estructuras hipotéticas propuestas.

$B'_o = 3.61$, mismos que están en acuerdo con los datos experimentales reportados en la literatura $a = 3.03\text{\AA}$, $B_o = 161.9\text{ GPa}$ [33, 83]. Por otro lado, para el caso del Nb encontramos los parámetros estructurales, $a_{Nb} = 3.31\text{\AA}$, $B_o = 165.38\text{ GPa}$, $B'_o = 3.85$, que están en acuerdo con los datos experimentales reportados en la literatura $a = 3.30\text{\AA}$, $B_o = 170.2\text{ GPa}$ [33, 83].

En la tabla 4.1 se muestran los parámetros estructurales obtenidos para las estructuras cristalinas propuestas en el vanadio y niobio, respectivamente. Podemos resaltar que el parámetro de red $a = 5.30\text{ \AA}$ de la fase A15 del niobio concuerda con los trabajos reportados por Pickett *et al.* en 1979 [84] y por Stewart *et al.* en 1980 [85]. Por otro lado, encontramos que el módulo de volumen del V ($B_o = 136.47\text{ GPa}$) en la estructura SC y del Nb ($B_o = 132.23\text{ GPa}$) con el mismo tipo de estructura tienen los valores más pequeños, indicando con esto que son los menos duros.

Resultados experimentales han demostrado que es posible cambiar completamente las propiedades de un material cuando existen condiciones de presión [11, 86]. En general, sabemos que la distancia entre los átomos se reduce cuando aplicamos pre-

Tabla 4.1: Parámetros de red y módulos de volumen para las estructuras cristalinas propuestas en el V y Nb.

Estructura	Vanadio		Niobio		Refs.
	a(Å)	B _o (GPa)	a(Å)	B _o (GPa)	
	3.03	161.90	3.30	170.26	[33]
BCC	3.02	...	3.29	...	[38, 87]
	3.03	...	3.30	...	[59]
	3.00	182.23	3.31	165.38	Ntro. cálculo
FCC	3.82	184.44	4.22	156.19	Ntro. cálculo
SC	2.45	136.47	2.72	132.23	Ntro. cálculo
A15	4.80	175.63	5.30	165.38	Ntro. cálculo
	5.26	...	Teo. [84]
	5.25	...	Exp. [85]
HCP	2.70	177.63	2.98	162.24	Ntro. cálculo
	$c = 4.61$		$c = 4.87$		

sión hidrostática sobre una muestra cristalina, y se ha demostrado que existe una tendencia metálica para todas las sustancias cuando están sometidas a altas presiones. Sin embargo, actualmente no es posible predecir con exactitud las transiciones de fase estructural de los materiales sometidos a presión hidrostática. No obstante, se ha recurrido a metodologías que nos permiten predecir posibles transiciones siempre y cuando, proponamos las estructuras cristalinas.

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 figuras 4.4 y 4.5, debido a que ninguna curva intercepta a la línea de referencia, línea negra continua en el origen, en acuerdo con resultados previos sobre el V Ishizuka *et al.* [64]. Por otro lado, en el Nb no se encontró información sobre cambios de fases estructurales.

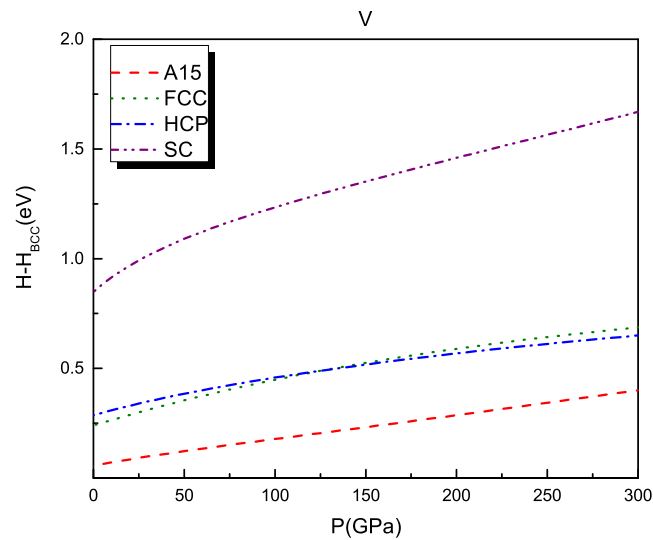


Figura 4.4: Diferencia de entalpia ($\Delta H = H - H_{BCC}$) con respecto a la presión para las diferentes estructuras cristalinas del V.

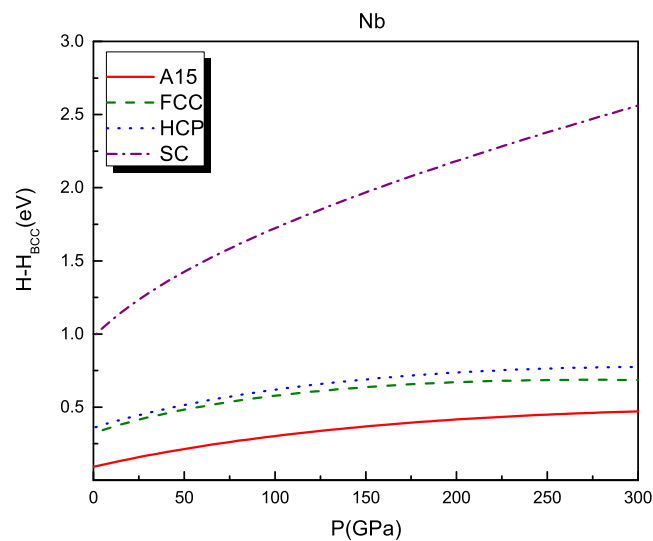


Figura 4.5: Diferencia de entalpia ($\Delta H = H - H_{BCC}$) con respecto a la presión para las diferentes estructuras cristalinas del Nb.

4.3. Propiedades electrónicas

Las propiedades electrónicas de los materiales se pueden determinar a través de la densidad de estados electrónicos (DEE) y de la estructura electrónica de bandas, que nos describen el comportamiento del sistema de electrones en una red cristalina, dentro de una zona característica, llamada primera zona de Brillouin (ver Fig. 3.1) [33, 88–91].

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. 4.6 muestra las estructuras de bandas de energía del V, mientras que la Fig. 4.7 muestra la correspondiente al Nb, a lo largo de las direcciones de alta simetría en la primera zona de Brillouin de la estructura BCC (ver figura 3.1). 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. 4.8. 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 4.6), 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 0.657 eV (150 GPa) (ver figura 4.7).

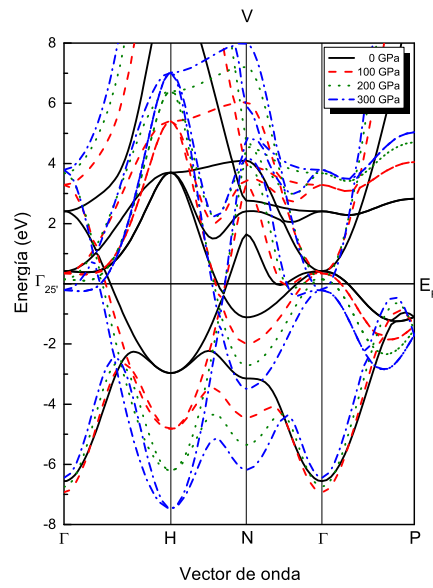


Figura 4.6: Estructura de bandas electrónicas del V con respecto a la presión, el nivel de Fermi se localiza en el origen de la energía.

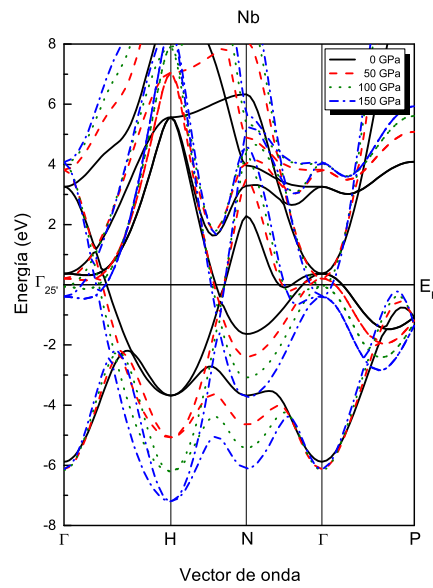


Figura 4.7: Estructura de bandas electrónicas del Nb con respecto a la presión, el nivel de Fermi se localiza en el origen de la energía.

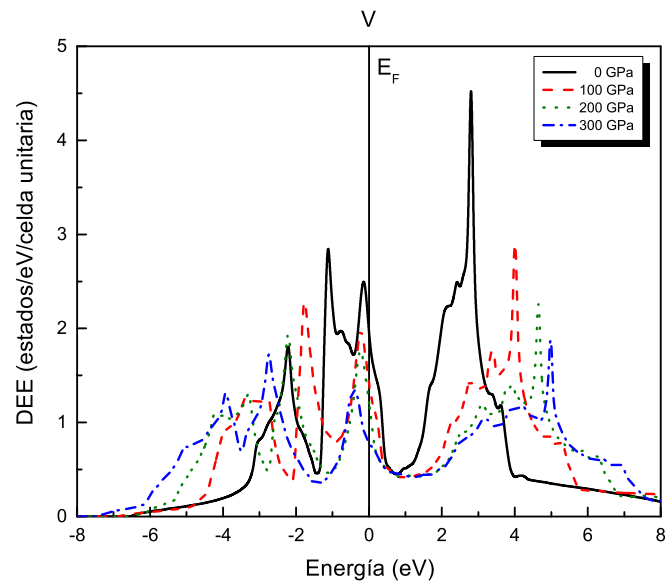


Figura 4.8: Comportamiento de la densidad de estados electrónicos del V con respecto a la presión.

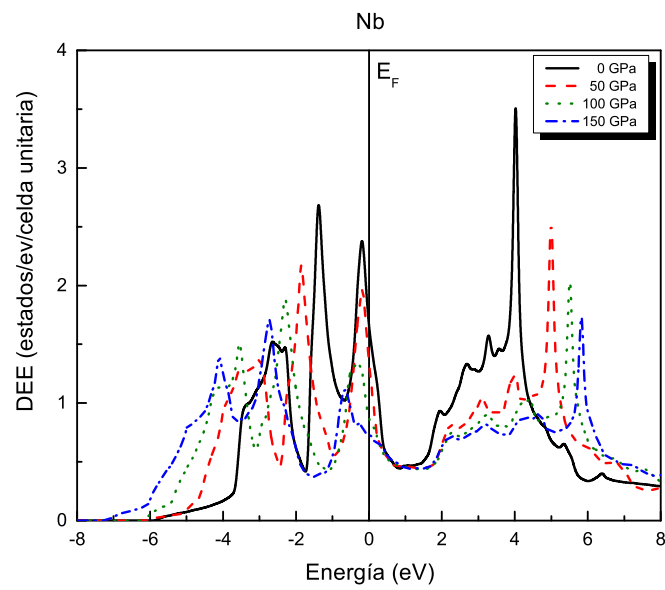


Figura 4.9: Comportamiento de la densidad de estados electrónicos del Nb con respecto a la presión.

En física de materia condensada, la superficie de Fermi, corresponde al último estado ocupado por los electrones con energía E_F a 0 K. Las Figs. 4.10 y 4.11 muestran la superficie de Fermi generada por dos bandas de energía del V y Nb, en donde, la superficie de menor tamaño corresponde a las bandas de energía de los electrones de los orbitales p , mientras que los electrones en los orbitales d generan la superficie con geometría más compleja. Comparando las dos figuras, vemos que son similares. Como podemos ver, este modelo presenta elipses huecas cerradas, centradas en los puntos de alta simetría Γ y N de la primera zona de Brillouin, más una capa hueca de Γ a H (ver figura 3.1).

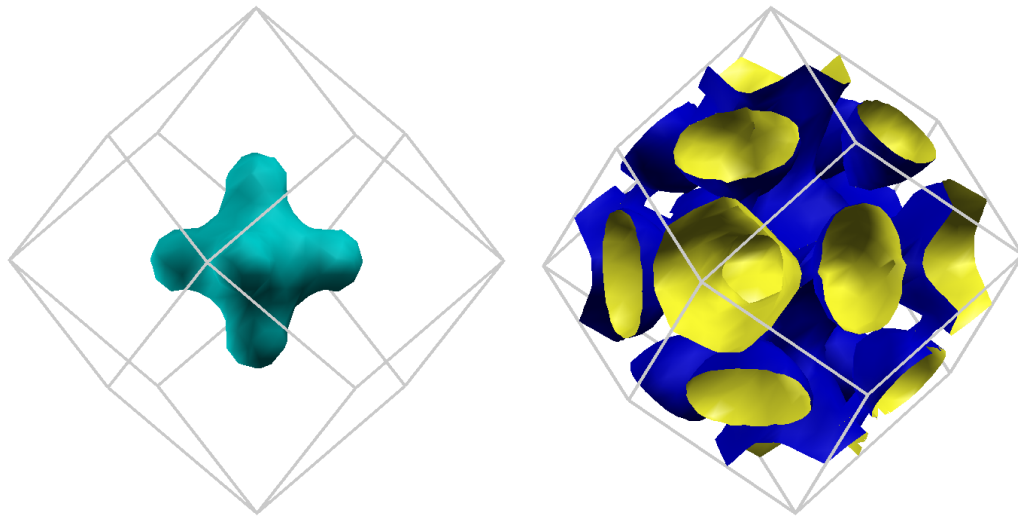


Figura 4.10: Superficie de Fermi del V con estructura BCC. La superficie de la izquierda corresponde a las contribuciones de los orbitales $d(e_g)$, mientras que la superficie de la derecha a las contribuciones de los orbitales $d(t_{2g})$.

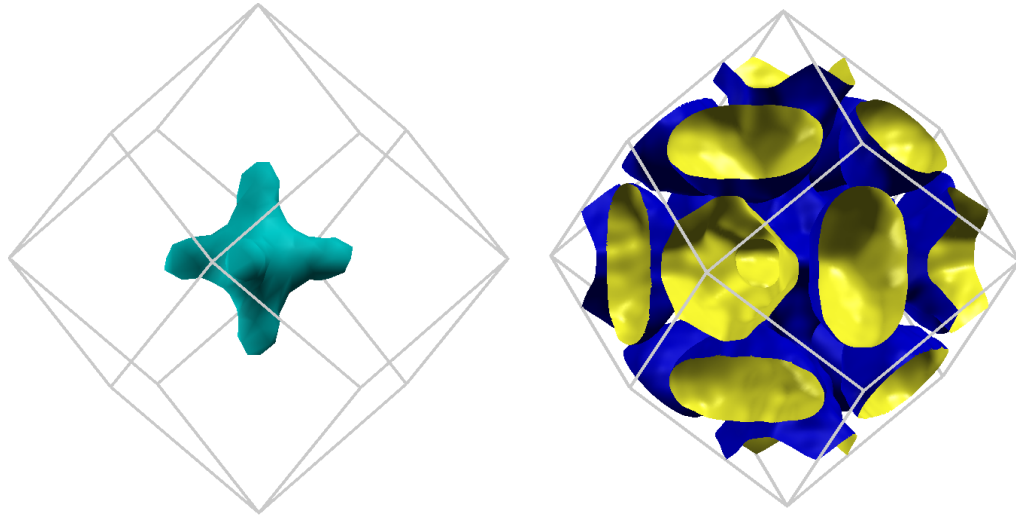


Figura 4.11: Superficie de Fermi del Nb con estructura BCC. La superficie de la izquierda corresponde a las contribuciones de los orbitales $d(e_g)$, mientras que la superficie de la derecha a las contribuciones de los orbitales $d(t_{2g})$.

4.4. Propiedades Vibracionales

Las figuras 4.12 y 4.13 muestran la estructura de bandas de los fonones en la red periódica del V y Nb, respectivamente [18, 33, 92–95]. En ellas podemos identificar tres fonones acústicos, a través de las direcciones de alta simetría Γ , H, P y N [19, 96]. En donde, los fonones etiquetados como longitudinal (L), transversal (T_1) y transversal (T_2) coincidieron con el rango de frecuencias de THz de las vibraciones térmicas [97]. Se observó que la pendiente del fonón L fue mayor a la de los fonones T_1 y T_2 , en ambos metales. Adicionalmente, se observó que los fonones T_1 y T_2 del vanadio y T_1 del niobio con vector de onda \vec{q} presentaron anomalías de Kohn (ς) [27], debido a que la energía y frecuencia $\omega(\vec{q})$ asociada en las trayectorias H–P y Γ –N del V y H–P del Nb, disminuyeron significativamente [16, 17].

La Fig. 4.14 muestra la densidad de fonones (PDOS [26]) obtenidos en el V y Nb, respectivamente. Los máximos representan los estados de los fonones L, T_1 y T_2 . Donde el máximo más dominante del V corresponde a los fonones longitudinales L. El siguiente pico, corresponde a los fonones T_1 y T_2 . Por último, la energía de 34.7 meV del máximo longitudinal del V coincide con el reportado por Sears *et al* [98]. En cambio, la energía de 16.81 meV del máximo transversal del Nb coincidió con el reportado por Wolf *et al.* [99].

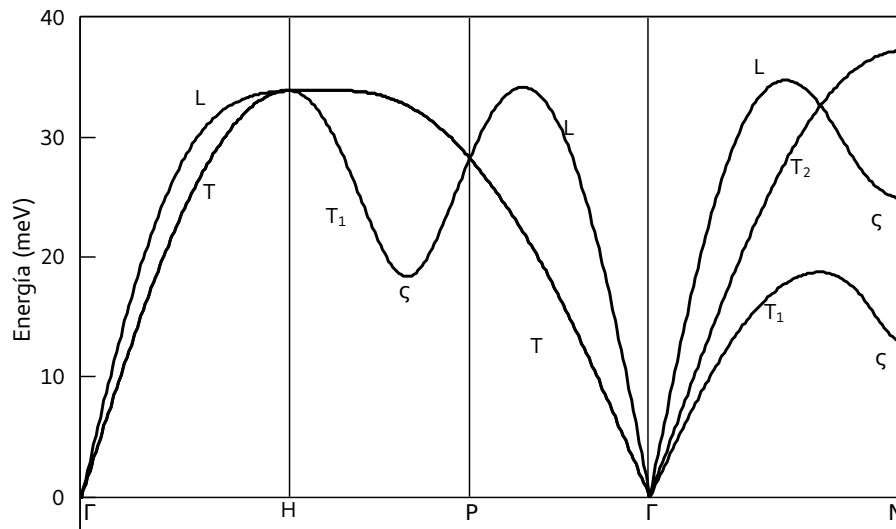


Figura 4.12: Dispersión fonones en el V. Donde L es el longitudinal, T_1 , T_2 son los transversales, ς son anomalías de Kohn [27] y T es la degeneración cuántica de T_1 y T_2 .

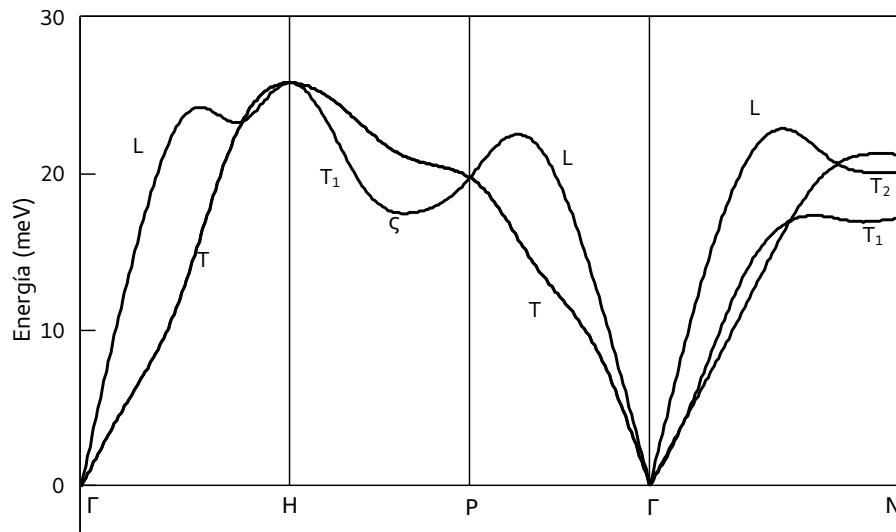


Figura 4.13: Dispersion fonones en el Nb. Donde L es el longitudinal, T_1 , T_2 son los transversales, ζ son anomalías de Kohn [27] y T es la degeneración cuantica de T_1 y T_2 .

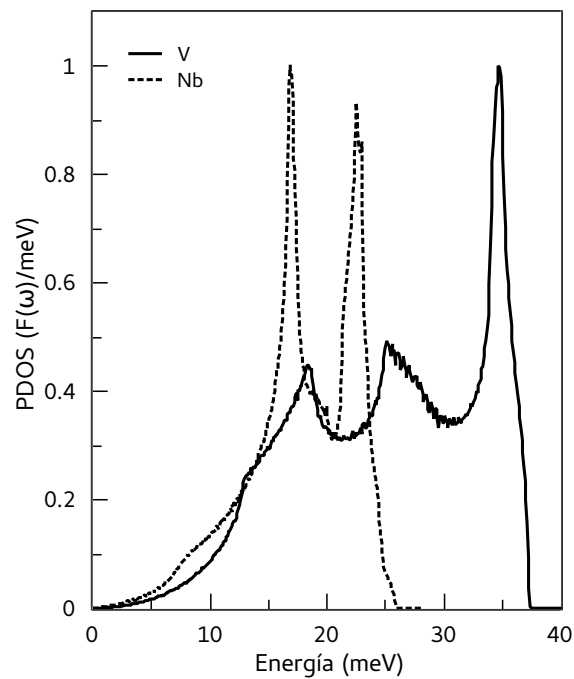


Figura 4.14: Densidad de estados fonónicos (PHDOS) en V y Nb.

4.5. Propiedades superconductoras

La Fig. 4.15 representa a la función espectral electrón–fonón (función de Eliashberg) del V y Nb, respectivamente. En la que se calculó una frecuencia promedio ω_{log}^{ph} , de 188 K en el Nb y 236 K en el V, correspondientemente. Por otro lado, se observó que la función $\alpha^2 F(\omega)$ del Nb alcanzo los valores mas altos. Mientras que, la función $\alpha^2 F(\omega)$ del V obtuvo el mayor rango de energía. Asimismo, podemos ver que los rangos de energía de las funciones $\alpha^2 F(\omega)$ coincidieron con la dispersión de fonones (Figs. 4.12 y 4.13).

$$\alpha^2 F(\omega) = \sum_{k,k',q} \frac{|g(k,k',q)|^2 \delta(\varepsilon_k - E_f) (\varepsilon_{k'} - E_f) \delta(\omega - \omega_q)}{N(E_f)}.$$

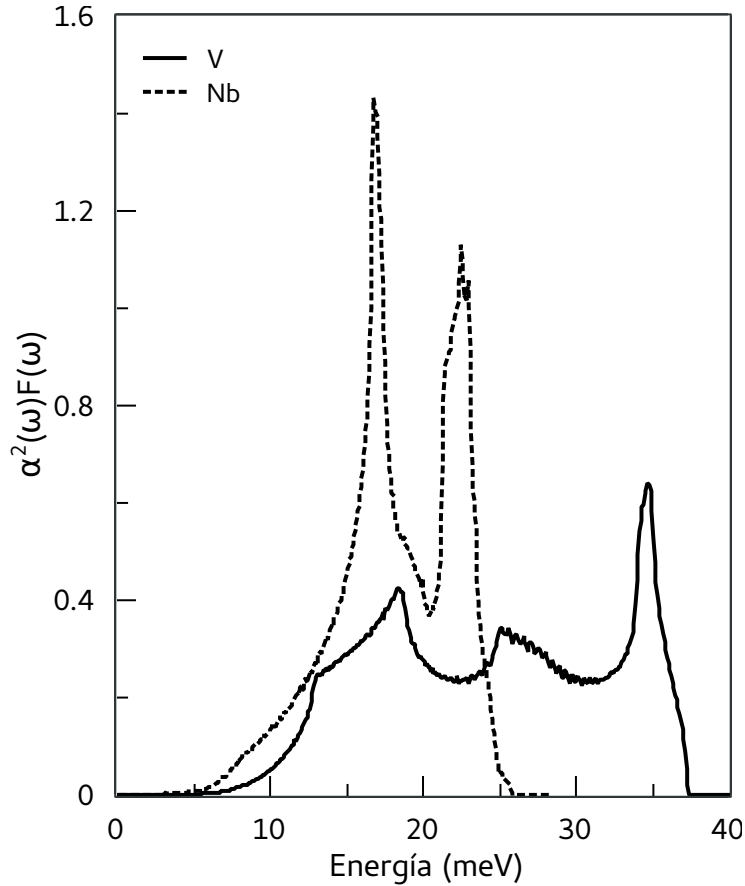


Figura 4.15: Función $\alpha^2 F(\omega)$ del V y Nb.

Por otro lado, la temperatura de transición (T_c) superconductor de los metales V y Nb fue aproximada por la Ec. 2.26. En la que, la constante de acoplamiento electrón–fonón (λ_{ef}) (Ec. 2.23) fue definida en términos de la función $\alpha^2F(\omega)$, con resultados de 0.70 para el V y 0.95 para el Nb. Además, el factor de interacción electrón–electrón (μ^*) fue considerado como 0.15. De manera que, la temperatura de transición resultante fue de 5.39 K para el V y 9.40 K para el Nb. Los resultados de la T_c presentaron menos del 2% de incertidumbre a los reportados en la literatura (ver Tabla 4.2).

$$T_c = \frac{\omega_{log}}{1.2} \exp \left[\frac{-1.04(1 + \lambda_{ef})}{\lambda_{ef} - \mu^*(1 + 0.62\lambda_{ef})} \right] = \begin{cases} 5.39 \text{ K} \longrightarrow \mathbf{V} \\ 9.40 \text{ K} \longrightarrow \mathbf{Nb} \end{cases},$$

Tabla 4.2: Valores experimentales y teóricos para la T_c del V y Nb.

Material	$T_c(K)$	Refs.
V	5.39	Ntro. cálculo
	5.13	Exp. [38]
	5.03	Exp. [59]
	5.31	Exp. [39]
	5.30	Exp. [14, 40, 64]
	5.97	TB LMTO [65]
	5.40	[71]
Nb	9.40	Ntro. cálculo
	9.20	Exp. [48]
	9.23	[47]
	9.25	[71]
	9.46	[59]

4.5.1. Propiedades vibracionales con respecto a la presión.

La Fig. 4.16 muestra los fonones L, T_1 y T_2 en el V. Calculados en 0, 40, 80, 120, 160 y 200 GPa. Podemos observar que los fonones aumentaron cada vez más su energía con respecto a la presión, debido a la reducción de la distancia entre los átomos, en consecuencia, redujeron su longitud de onda, mientras que la energía incrementó.

Asimismo, encontramos que el fonón longitudinal L, en el cual ocurre la mayor propagación del sonido, fue el más sobresaliente en los diferentes valores de presión. En opinión de Frolich (1950) [96], “debería solo interesarnos las ondas longitudinales, ya que, las ondas transversales no interactúan con los electrones”.

Adicionalmente, el fonón T, que corresponde a la degeneración de los fonones T_1 , T_2 , se presentó en las mismas regiones previamente descritas en la Fig. 4.12. Por el contrario, las anomalías de Kohn en la trayectoria Γ -N desaparecieron gradualmente.

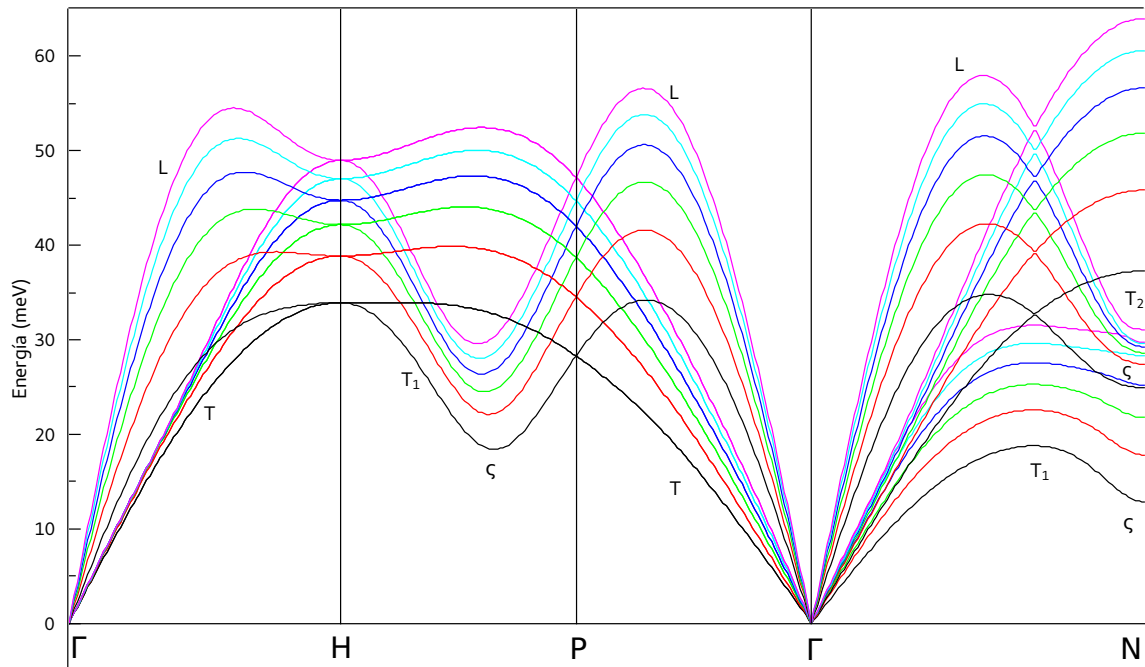


Figura 4.16: Dispersión de los fonones L, T_1 , T_2 en el V (BCC).

La Fig. 4.17 muestra, los fonones L, T_1 y T_2 en el Nb. Calculados en 0, 40, 80, 120, 160 y 200 GPa. Se observó, al igual que en la Fig. 4.16, que a pesar de la presión los fonones longitudinales L y transversales T_1 y T_2 conservaron casi las mismas tendencias de dispersión, aunque a mayores energías. En donde, el fonón longitudinal L fue también el más representativo. En el mismo modo se presentó la degeneración de los fonones T_1 y T_2 . Por el contrario, otras anomalías de Kohn se ocasionaron gradualmente en la trayectoria Γ -N con los fonones T_1 y T_2 .

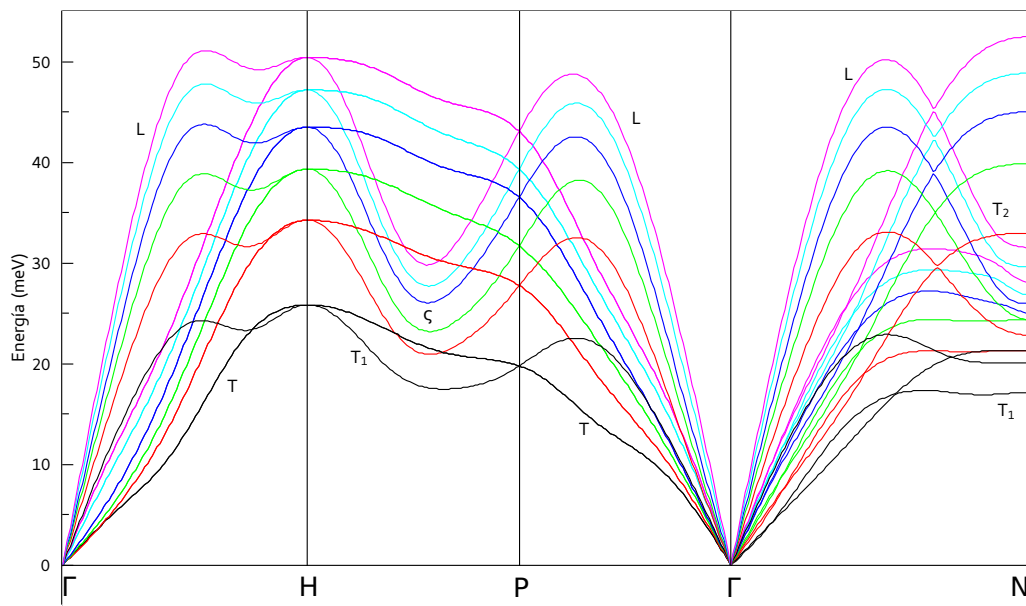


Figura 4.17: Dispersión de los fonones L, T_1 , T_2 en el Nb (BCC).

Por último, se estudió el cambio en las pendientes de los fonones L, T_1 y T_2 con respecto a la presión. En donde, se observó que el aumento de las pendientes en Γ de los fonones del V (Fig. 4.18) ocurrió de manera gradual, así como en el Nb (Fig. 4.19).

El aspecto más característico encontrado en los espectros de dispersión del V y Nb, con respecto a la presión, fue el incremento en la energía de los fonones. Sin embargo, el más importante fue la variación gradual de las anomalías de Kohn en la trayectoria Γ -N en la irreducible de la primera zona de Brillouin.

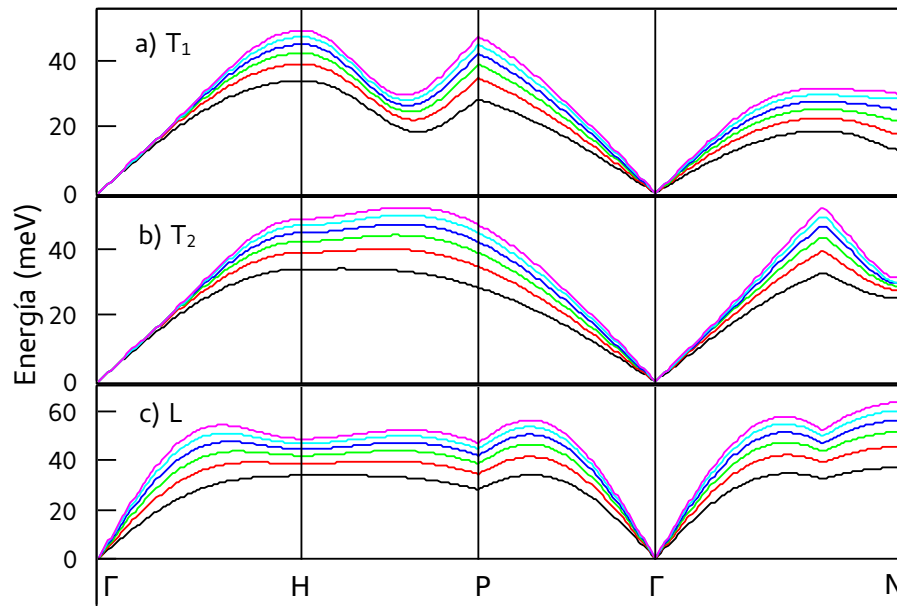


Figura 4.18: Representación individual de los fonones L, T_1 y T_2 en V para 0, 40, 80, 120, 160 y 200 GPa.

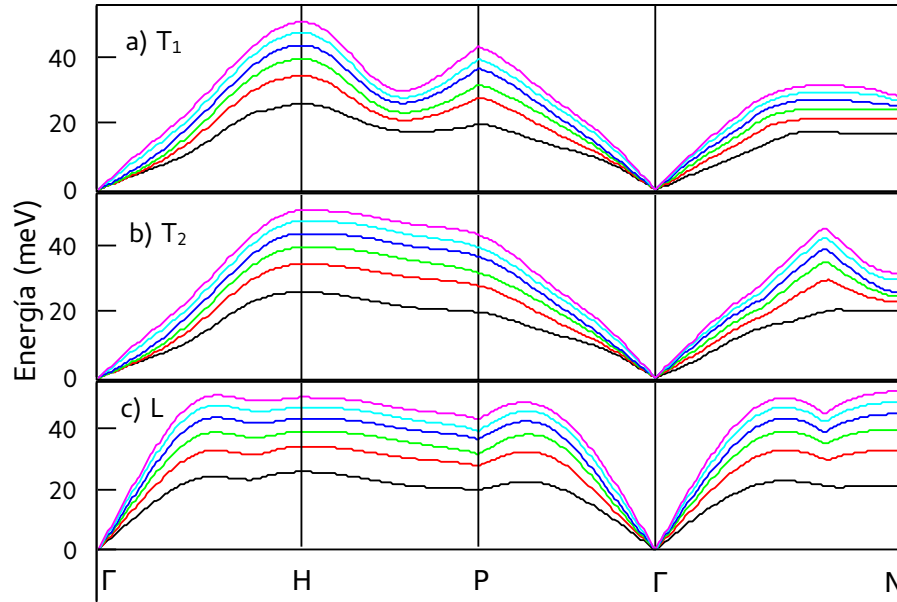


Figura 4.19: Representación individual de los fonones L, T_1 y T_2 en Nb para 0, 40, 80, 120, 160 y 200 GPa.

4.5.2. Propiedades superconductoras del V con respecto a la presión.

La Fig. 4.20 muestra las diferentes funciones espectrales $\alpha^2 F(\omega)$ para el V con respecto a la presión. Podemos ver que el máximo inicial en 34.7 meV en 0 GPa disminuyó en relación con el incremento del máximo final en 200 GPa y 30 meV, respectivamente. En donde, el máximo inicial corresponde a los fonones longitudinales L y el máximo final a los fonones transversales T_1 y T_2 . Los rangos de energía de las funciones $\alpha^2 F(\omega)$ coincidieron con la dispersión de los fonones del V (Fig. 4.12).

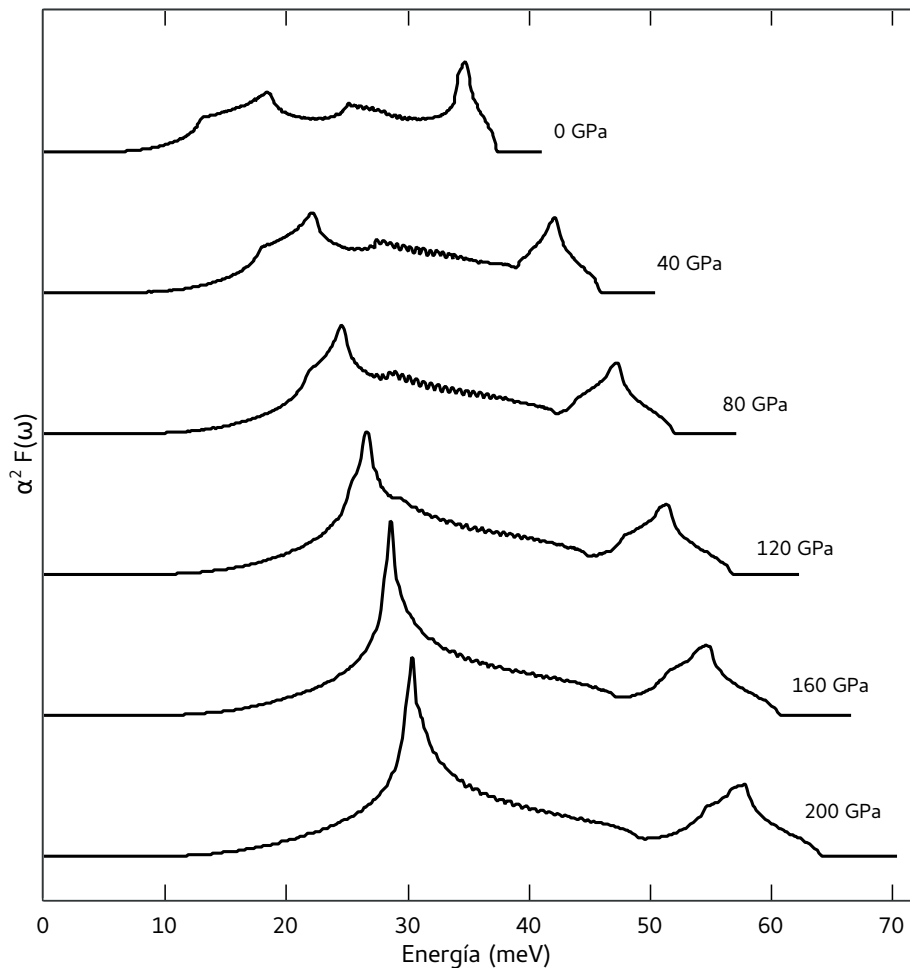


Figura 4.20: Función $\alpha^2 F(\omega)$ de Eliashberg para V, calculada en 0, 40, 80, 120, 160 y 200 GPa.

La Fig. 4.21 muestra las diferentes densidades de estados de los fonones L, T₁ y T₂ del V, con respecto a la presión. Podemos ver que el efecto de la presión, además de incrementar la energía de los fonones, también cambio el dominio de los fonones en el material, pasando de longitudinales en 34.7 meV a transversales en 31 meV. Asimismo, se observamos que los máximos de mayor energía coincidieron con los fonones longitudinales L, mientras que los máximos de menor energía con los fonones transversales T₁ y T₂, respectivamente.

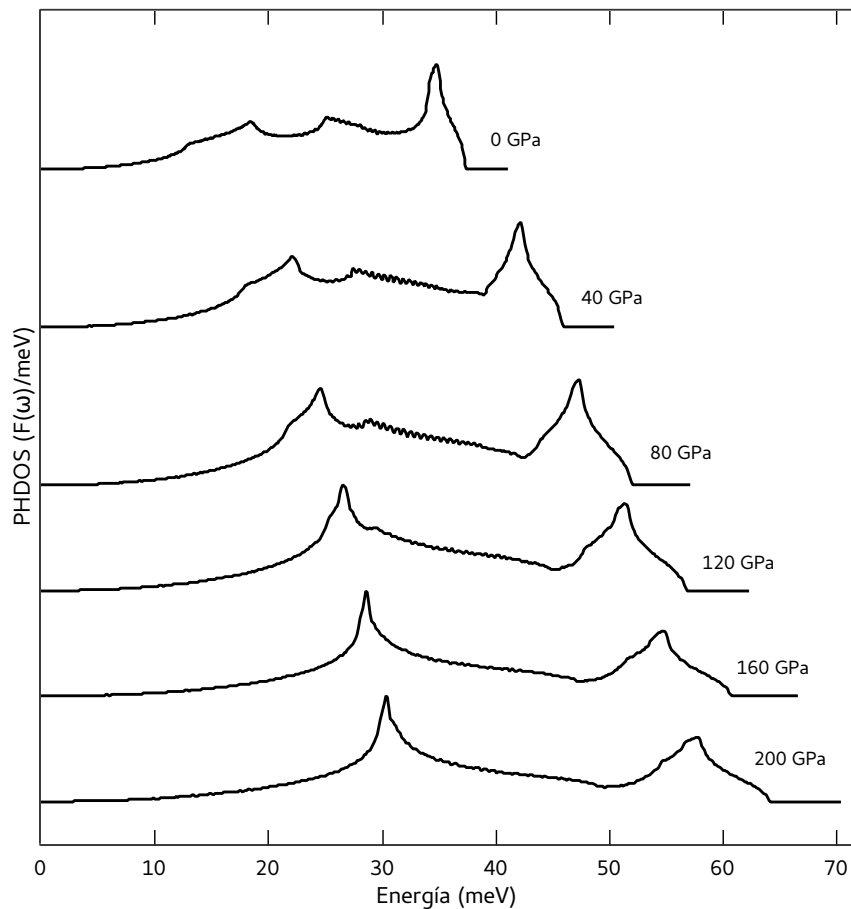


Figura 4.21: Densidad de estados fonónicos (PHDOS) del V (BCC) para 0, 40, 80, 120, 160 y 200 GPa.

En la tabla 4.3 se muestran los valores para; la constante λ_{ef} electrón–fonón, el promedio logarítmico de la frecuencia ω_{log}^{ph} , y el gap de energía Δ_o , calculados con las ecuaciones de Eliashberg, con respecto a la presión. Asimismo, también se

proporcionan las temperaturas de transición T_c superconductoras, obtenidas con la relación de McMillan–Allen–Dynes (Ec. 2.26).

Tabla 4.3: Propiedades superconductoras del vanadio calculadas con respecto a la presión.

Presión (GPa)	λ_{ef}	ω_{log}^{ph} (K)	T_c (K)	Δ_o (meV)	$\frac{2\Delta_o}{k_B T_c}$
0	0.70	236	5.39	0.85	3.66
40	0.73	290	7.27	0.86	2.74
80	0.77	325	9.61	0.88	2.12
120	0.81	351	12.21	0.90	1.71
160	0.86	371	14.94	0.92	1.43
200	0.91	388	17.58	0.94	1.24

La Fig. 4.22 muestra el ajuste lineal en el incremento de la temperatura de transición T_c superconductoras del V con respecto a la presión. En donde, Akahama *et al.* [14] e Ishizuka *et al.* [64] mencionan “que el incremento en la T_c del V, se debe a que la presión afecta en las propiedades de fluctuación de espín”. Asimismo, Louis e Iyakutti [65] mencionan “que la alta T_c del V con respecto a la presión, es el resultado del incremento de electrones en la banda- d .” Asimismo, la Fig. 4.23 muestra la relación obtenida entre la temperatura de transición T_c superconductoras y la constante λ_{ef} electrón–fonón del vanadio, con respecto a la presión. En la que se encontró que tanto la T_c como la constante λ_{ef} presentaron una tendencia lineal hasta 200 GPa.

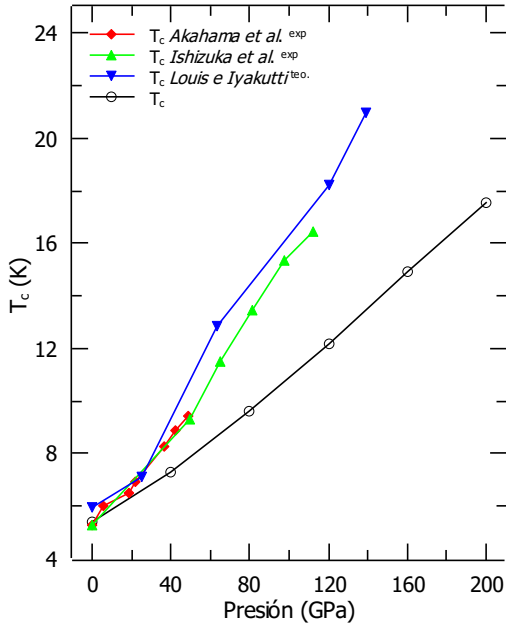


Figura 4.22: Temperatura de transición T_c superconductor del vanadio, con respecto a la presión. Comparada con los trabajos de Akahama *et al.* hasta 50 GPa con $T_c = 9.6$ K [14], Ishizuka *et al.* hasta 120 GPa con $T_c = 17.2$ K [64], y Louis e Iyakutti [65] hasta 140 GPa con $T_c = 21$ K.

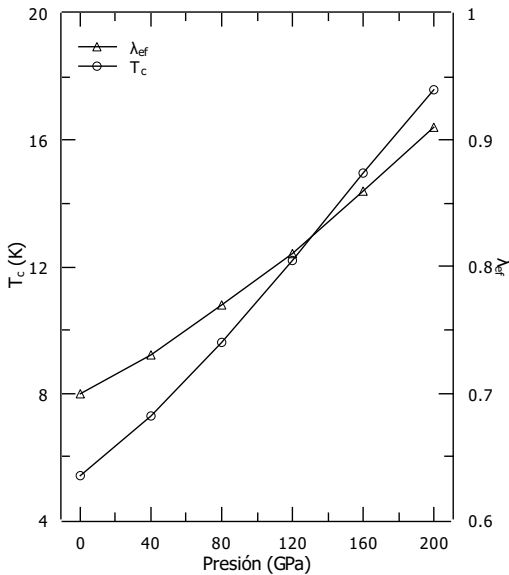


Figura 4.23: Relación entre la temperatura crítica T_c superconductor y la constante λ_{ef} electrón–fonón, calculadas para 0, 40, 80, 120, 160 y 200 GPa.

4.6. Propiedades superconductoras del Nb con respecto a la presión.

La Fig. 4.24 muestra las funciones espectrales $\alpha^2 F(\omega)$, calculadas para el Nb con respecto a la presión. Podemos ver que los máximos iniciales en 0 GPa disminuyeron con respecto a la presión, aunque el máximo dominante en 0, 80, 120, 160 y 200 GPa corresponde a la contribución de los fonones transversales T_1 y T_2 . Mientras que la energía en la dispersión de los fonones T_1 y T_2 (Fig. 4.17) corresponde con la energía de los máximos en las funciones de Eliashberg.

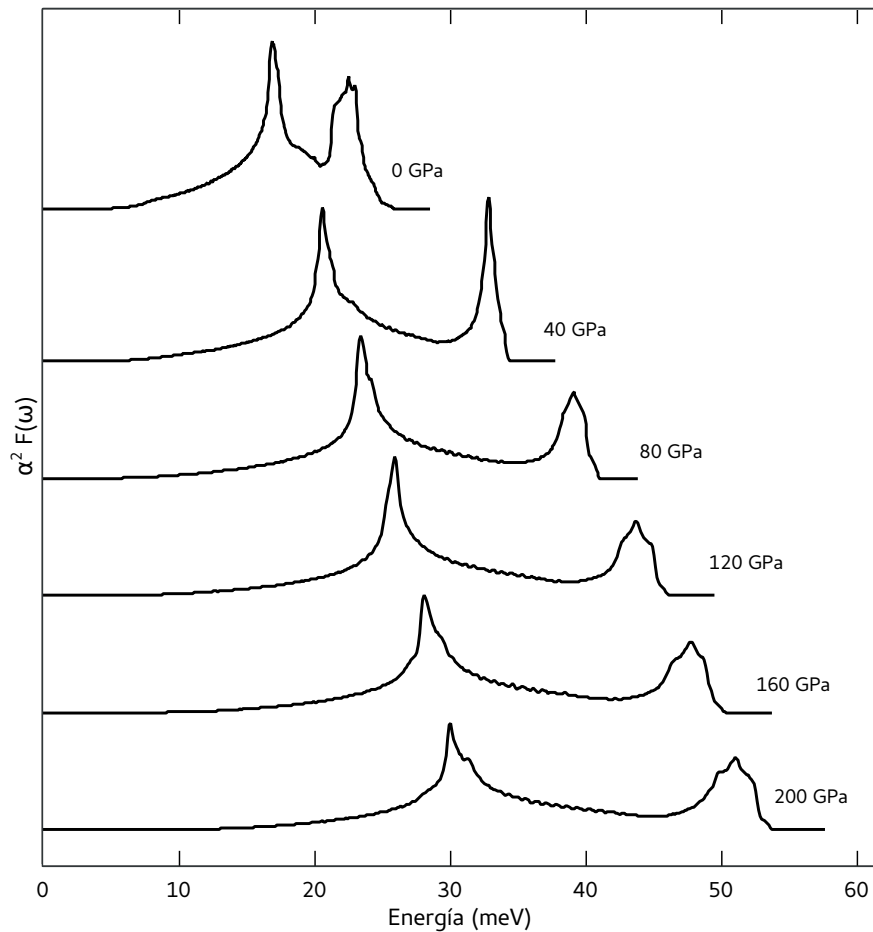


Figura 4.24: Función $\alpha^2 F(\omega)$ de Eliashberg para Nb, calculada en 0, 40, 80, 120, 160 y 200 GPa.

La Fig. 4.25 muestra las diferentes densidades de estados de los fonones L, T_1 y T_2 del Nb con respecto a la presión. En primer lugar, los máximos de mayor energía corresponden a los fonones longitudinales L, mientras que los máximos de menor energía a los fonones transversales T_1 y T_2 , respectivamente. El efecto de la presión además de incrementar la energía de los fonones, también redujo la contribución total en los máximos longitudinales y transversales proporcionalmente, excepto en 40 GPa. Sin embargo, el máximo transversal resulto cercano a 3% más dominante en 0, 80, 120, 160 y 200 GPa.

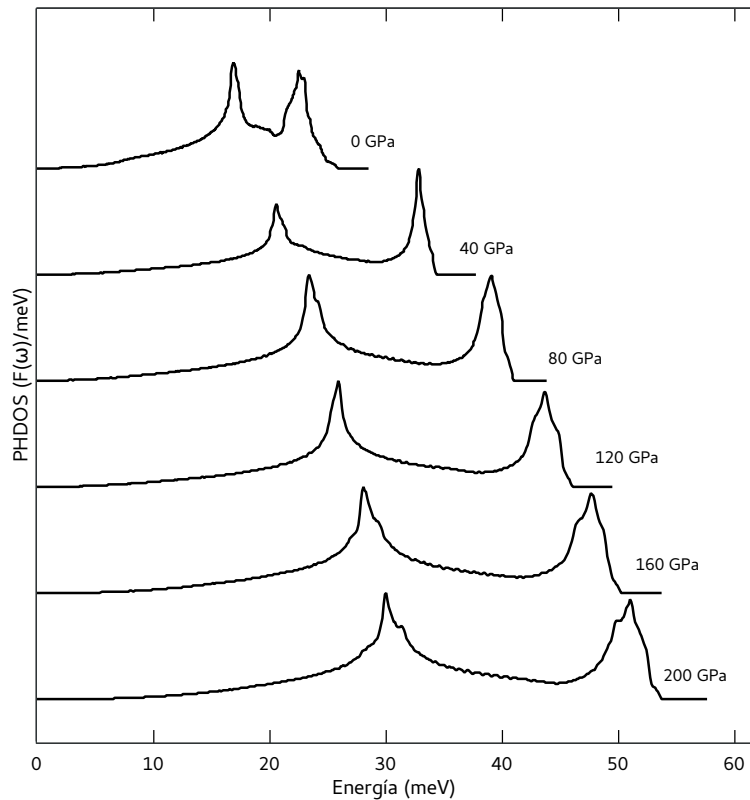


Figura 4.25: Densidad de estados fonónicos (PHDOS) del Nb (BCC). Calculado en 0, 40, 80, 120, 160 y 200 GPa.

En la tabla 4.4 se proporcionan los valores para; la constante λ_{ef} electrón–fonón, el promedio logarítmico de la frecuencia ω_{log}^{ph} , y el gap de energía Δ_o , calculados por la teoría de Eliashberg, con respecto a la presión. Asimismo, también se proporcionan las temperaturas de transición T_c superconductoras, obtenidas con la relación de McMillan–Allen–Dynes (Ec. 2.26).

Tabla 4.4: Propiedades superconductoras del niobio calculadas con respecto a la presión.

Presión (GPa)	λ_{ef}	ω_{log}^{ph} (K)	T_c (K)	$\Delta_o(meV)$	$\frac{2\Delta_o}{k_B T_c}$
0	0.95	188	9.40	0.96	2.37
40	0.76	238	6.98	0.88	2.91
80	0.66	276	5.05	0.83	3.8
120	0.61	309	4.17	0.80	4.47
160	0.55	349	2.91	0.77	6.16
200	0.52	381	2.28	0.76	7.17

Por último, la Fig. 4.26 compara el decaimiento lineal en la temperatura de transición T_c superconductoras del Nb, con respecto a la presión. En donde, Struzhkin *et al.* [69] sugieren “que la disminución en la T_c del Nb puede ser explicada por las transiciones topológicas [28] en la superficie de Fermi”. Sin embargo, no se consideró representar a las superficies de Fermi del Nb con respecto a la presión. Asimismo, la Fig. 4.27 muestra la tendencia continua en la disminución de la temperatura de transición T_c superconductoras y la constante λ_{ef} electrón–fonón, con respecto a la presión.

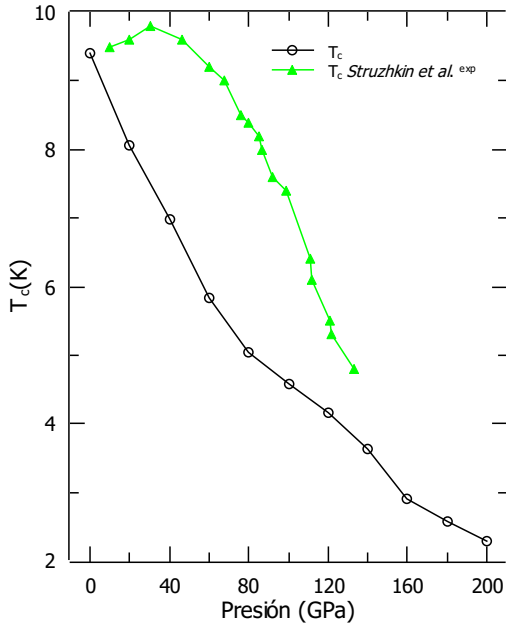


Figura 4.26: Temperatura de transición T_c superconductor del niobio, con respecto a la presión. Comparada con el trabajo de Struzhkin *et al.* hasta 132 GPa con $T_c = 4.7$ K [69].

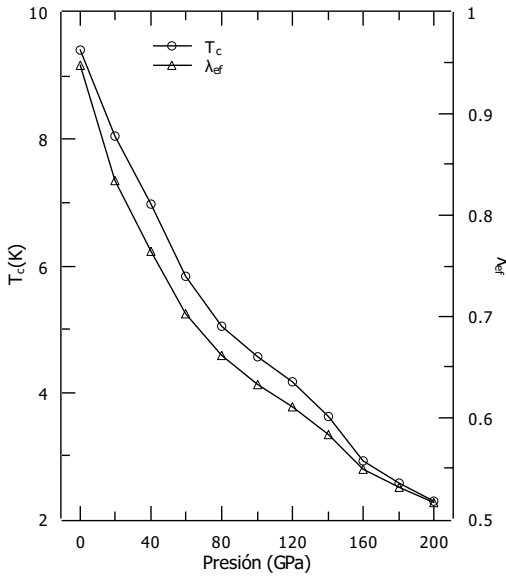


Figura 4.27: Relación entre la temperatura crítica T_c superconductor y la constante λ_{ef} electrón–fonón del niobio, calculadas en 0, 40, 80, 120, 160 y 200 Gpa.

Capítulo 5

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 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 cuatro estructuras hipotéticas propuestas, como era de esperarse [33, 83]. Con respecto a la estructura BCC, encontramos que el mínimo de la energía para las estructuras cristalinas propuestas A15, FCC, HCP y SC, se ubica en 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 A15, FCC, HCP y SC, en 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 [33, 83].

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 0.657 eV (150 GPa).

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.

Encontramos que los fonones L, T_1 y T_2 en el V y Nb, aumentaron en energía con respecto a la presión, sin embargo, en el V la cantidad de fonones $T_{1,2}$ aumentó proporcionalmente con la presión. En el caso del Nb no hubo cambios significativos.

El V alcanzó una $T_c = 17.58$ K en 200 GPa, mientras, en el Nb la T_c se mantuvo disminuyendo en el rango de pequeños valores, con respecto a la presión.

Bibliografía

- [1] H. K. Onnes. The resistance of pure mercury at helium temperatures. *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden*, 12:120, 1911.
- [2] H. G. Smith and J. O. Wilhelm. Superconductivity. *Rev. Mod. Phys.*, 7:237–271, 1935.
- [3] W. Meissner and R. Ochsenfeld. Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit. *Naturwissenschaften*, 21(44):787–788, Nov 1933.
- [4] James Clerk Maxwell. *A Treatise on Electricity and Magnetism*, volume 2, chapter IV. Dover Publications, 1945.
- [5] H. London and F. London. The electromagnetic equations of the supraconductor. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 149(866):71–88, 1935.
- [6] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. Theory of Superconductivity. *Phys. Rev.*, 108:1175–1204, Dec 1957.
- [7] A. A. Abrikosov. On the Magnetic Properties of Superconductors of the Second Group. *Soviet Physics JETP*, 5:1442–1452, 1957.
- [8] G.M. Eliashberg. Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor. *Sov. Phys. - JETP*, 11:696–702, 9 1960.
- [9] W. L. McMillan. Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors. *Phys. Rev.*, 167:331–344, Mar 1968.
- [10] P. B. Allen and R. C. Dynes. Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed. *Phys. Rev. B*, 12:905–922, Aug 1975.

-
- [11] W B Holzapfel. Physics of solids under strong compression. *Reports on Progress in Physics*, 59(1):29, 1996.
- [12] Hemley R. J. and Ashcroft N. W. The Revealing Role of Pressure in the Condensed Matter Sciences. *Physics Today*, 51(8):26–32, 1998.
- [13] P. W. Bridgman. Effects of High Hydrostatic Pressure on the Plastic Properties of Metals. *Rev. Mod. Phys.*, 17:3–14, Jan 1945.
- [14] Yuichi Akahama, Mototada Kobayashi, and Haruki Kawamura. Pressure Effect on Superconductivity of V and V–Cr Alloys up to 50 GPa. *Journal of the Physical Society of Japan*, 64(10):4049–4050, 1995.
- [15] José A. Flores-Livas, Lilia Boeri, Antonio Sanna, Gianni Profeta, Ryotaro Arita, and Mikhail Erements. A perspective on conventional high-temperature superconductors at high pressure: Methods and materials. *Physics Reports*, 856:1 – 78, 2020.
- [16] R. Colella and B. W. Batterman. X-Ray Determination of Phonon Dispersion in Vanadium. *Phys. Rev. B*, 1:3913–3921, May 1970.
- [17] Alexey Bosak, Moritz Hoesch, Daniele Antonangeli, Daniel L. Farber, Irmengard Fischer, and Michael Krisch. Lattice dynamics of vanadium: Inelastic x-ray scattering measurements. *Phys. Rev. B*, 78:020301, Jul 2008.
- [18] G Gilat. Analysis of methods for calculating spectral properties in solids. *J. Comput. Phys.*, 10(3):432–465, 1972.
- [19] G. Gilat. Methods of Brillouin Zone Integration. In Gideon Gilat, editor, *Vibrational Properties of Solids*, volume 15 of *Methods in Computational Physics: Advances in Research and Applications*, pages 317–370. Elsevier, 1976.
- [20] O. Krogh Andersen. Linear methods in band theory. *Phys. Rev. B*, 12:3060–3083, Oct 1975.
- [21] O. K. Andersen and O. Jepsen. Explicit, First-Principles Tight-Binding Theory. *Phys. Rev. Lett.*, 53:2571–2574, Dec 1984.

-
- [22] H. J. F. Jansen and A. J. Freeman. Total-energy full-potential linearized augmented-plane-wave method for bulk solids: Electronic and structural properties of tungsten. *Phys. Rev. B*, 30:561–569, Jul 1984.
- [23] Sergey V. Faleev, François Léonard, Derek A. Stewart, and Mark van Schilfgaarde. Ab initio tight-binding LMTO method for nonequilibrium electron transport in nanosystems. *Phys. Rev. B*, 71:195422, May 2005.
- [24] G. Gilat and R. M. Nicklow. Normal vibrations in aluminum and derived thermodynamic properties. *Phys. Rev.*, 143:487–494, Mar 1966.
- [25] W. T. Berg. Heat capacity of aluminum between 2.7 and 20 K. *Phys. Rev.*, 167:583–586, Mar 1968.
- [26] Léon Van Hove. The Occurrence of Singularities in the Elastic Frequency Distribution of a Crystal. *Phys. Rev.*, 89:1189–1193, Mar 1953.
- [27] W. Kohn. Image of the Fermi Surface in the Vibration Spectrum of a Metal. *Phys. Rev. Lett.*, 2:393–394, May 1959.
- [28] I. M. Lifshitz. Anomalies of electron characteristics of a metal in the high pressure region. *Soviet Phys. JETP*, 11(5):1130–1135, 11 1960.
- [29] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [30] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [31] Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg K H Madsen, Dieter Kvasnicka, Joachim Luitz, Robert Laskowski, Fabien Tran, Laurence Marks, and Laurence Marks. *WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Techn. Universitat, 2019.
- [32] The Elk Code. <http://elk.sourceforge.net/>.
- [33] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, New York, 8th edition, 2005.

-
- [34] M. P. Marder. *Condensed Matter Physics*. John Wiley and Sons Ltd, New York, January 2000.
- [35] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. W. B. Saunders Company, Philadelphia, 1976.
- [36] Donald R Askeland and Pradeep P Phulé. *The science and engineering of materials*. Thomson/Brooks-Cole, Australia, 4th. edition, 2003.
- [37] A.A. Abrikosov. The magnetic properties of superconducting alloys. *J. Phys. and Chem. Solids*, 2(3):199–208, 1957.
- [38] Aaron Wexler and William S. Corak. Superconductivity of Vanadium. *Phys. Rev.*, 85:85–90, Jan 1952.
- [39] R.B. Martin and A.C. Rose-Innes. Superconductivity of vanadium. *Physics Letters*, 19(6):467–469, 1965.
- [40] Hiroki Takata, Yuji Inagaki, Tatsuya Kawae, Koichiro Ienaga, and Hiroyuki Tsujii. Magnetic and Superconducting Properties of Vanadium Nanoconstrictions. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 592(1):012137, 2015.
- [41] George F. Hardy and John K. Hulm. Superconducting Silicides and Germanides. *Phys. Rev.*, 89:884–884, Feb 1953.
- [42] K. Tachikawa. Studies on Superconducting V_3Ga Tapes. *Proceedings of the Third International Cryogenic Engineering Conference on Magnet Technology*, Germany, May 1970.
- [43] R. Flükiger, L. Staudenmann, and P. Fischer. The detection of variations on the LRO parameter of V_3Ga by means of X-Ray and neutron diffraction. *Journal of the Less-Common Metals*, 50:253–273, 1976.
- [44] W. D. Markiewicz, E. F. Mains, R. M. Vankeuren, R. E. Wilcox, C. H. Rosner, H. Inoue, C. Hayashi, and K. Tachikawa. A 17.5 Tesla superconducting concentric Nb_3Sn and V_3Ga magnet system. *IEEE Transactions on Magnetics*, 13:35–37, January 1977.

-
- [45] J. F. Smith and K. J. Lee. The In–V (Indium–Vanadium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, pages 66–68, Feb 1985.
- [46] E. L. Wolf. Electron tunnelling spectroscopy. *Reports on Progress in Physics*, 41(9):1439–1508, sep 1978.
- [47] Anne-Marie Valente-Feliciano. Superconducting RF materials other than bulk niobium: a review. *Superconductor Science and Technology*, 29(11):113002, 2016.
- [48] V.R. Karasik and I. Yu. Shebalin. Superconducting Properties of Pure Niobium. *JETP*, 30(6):1068–1075, 1970.
- [49] T. G. Berlincourt. Emergence of nb-ti as supermagnet material. *Cryogenics*, 27:283–289, June 1987.
- [50] T. P. Orlando and M. R. Beasley. Pauli Limiting and the Possibility of Spin Fluctuations in the A15 Superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 46:1598–1601, Jun 1981.
- [51] L. R. Testardi, J. M. Poate, and H. J. Levinstein. Anomalous Electrical Resistivity and Defects in A – 15 Compounds. *Phys. Rev. Lett.*, 37:637–638, Sep 1976.
- [52] Xingchen Xu. A review and prospects for Nb₃Sn superconductor development. *Supercond. Sci. Technol.*, 102258, 2017.
- [53] J. R. Gavaler. Superconductivity in Nb–Ge films above 22 K. *Appl. Phys. Lett.* 23, 23(8):480–482, 1973.
- [54] G.R. Stewart. Superconductivity in the A15 structure. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 514:28 – 35, 2015.
- [55] Á. Alberich, L. Martí, J. Lafuente, and E. Guibelalde. Utilización segura de la resonancia magnética. recomendaciones prácticas para el personal que trabaja con resonancia magnética. *Radiología*, 55:99–106, 2013.
- [56] T. G. Berlincourt and R. R. Hake. Superconductivity at high magnetic fields. *Phys. Rev.*, 131:140–157, Jul 1963.

- [57] A. Grassellino, A. Romanenko, D. Sergatskov, O. Melnychuk, Y. Trenikhina, A. Crawford, A. Rowe, M. Wong, T. Khabiboulline, and F. Barkov. Nitrogen and argon doping of niobium for superconducting radio frequency cavities: a pathway to highly efficient accelerating structures. *Supercond. Sci. Technol.*, 26:6 pp, 2013.
- [58] Superconductors. <http://www.superconductors.org/>, 2020.
- [59] B. T. Matthias, T. H. Geballe, and V. B. Compton. Superconductivity. *Rev. Mod. Phys.*, 35:1–22, Jan 1963.
- [60] G.W. Webb, L.J. Vieland, R.E. Miller, and A. Wicklund. Superconductivity above 20 k in stoichiometric nb_3ga . *Solid State Communications*, 9(20):1769 – 1773, 1971.
- [61] R.H. Willens, T.H. Geballe, A.C. Gossard, J.P. Maita, A. Menth, G.W. Hull, and R.R. Soden. Superconductivity of nb_3al . *Solid State Communications*, 7(11):837 – 841, 1969.
- [62] B. T. Matthias, T. H. Geballe, S. Geller, and E. Corenzwit. Superconductivity of Nb_3Sn . *Phys. Rev.*, 95, 1954.
- [63] D. Dew-Hughes and V. D. Linse. Formation of superconducting Nb_3Si by explosive compression. *Journal of Applied Physics*, 50(5):3500–3504, 1979.
- [64] M. Ishizuka, M. Iketani, and S. Endo. Pressure effect on superconductivity of vanadium at megabar pressures. *Phys. Rev. B*, 61:R3823–R3825, Feb 2000.
- [65] C. Nirmala Louis and K. Iyakutti. Electronic phase transition and superconductivity of vanadium under high pressure. *Phys. Rev. B*, 67:094509, Mar 2003.
- [66] Yang Ding, Rajeev Ahuja, Jinfu Shu, Paul Chow, Wei Luo, and Ho kwang Mao. Structural Phase Transition of Vanadium at 69 GPa. *Phys. Rev. Lett.*, 98:085502, Feb 2007.
- [67] S L Qiu and P M Marcus. Phases of vanadium under pressure investigated from first principles. *J. Phys.: Condens. Matter*, 20(27):275218, 2008.

-
- [68] Jae-Hyun Park Klepeis, Hyunchoe Cynn, William J. Evans, Robert E. Rudd, Lin H. Yang, Hans Peter Liermann, and Wenge Yang. Diamond anvil cell measurement of high-pressure yield strength of vanadium using in situ thickness determination. *Phys. Rev. B*, 81:134107, Apr 2010.
- [69] Viktor V. Struzhkin, Yuri A. Timofeev, Russell J. Hemley, and Ho kwang Mao. Superconducting T_c and Electron-Phonon Coupling in Nb to 132 GPa: Magnetic Susceptibility at Megabar Pressures. *Phys. Rev. Lett.*, 79:4262–4265, Nov 1997.
- [70] T. F. Smith. Pressure dependence of the superconducting transition temperature for vanadium. *J. Phys. F: Metal Phys.*, 2:946–956, 1972.
- [71] C Buzea and K Robbie. Assembling the puzzle of superconducting elements: A Review. *Supercond. Sci. Technol.*, 18(cond-mat/0410302):R1–R8. 10 p, Oct 2004.
- [72] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996.
- [73] J. C. Slater. Wave Functions in a Periodic Potential. *Phys. Rev.*, 51:846–851, May 1937.
- [74] John P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, Koblar A. Jackson, Mark R. Pederson, D. J. Singh, and Carlos Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, 46:6671–6687, Sep 1992.
- [75] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38:3098–3100, Sep 1988.
- [76] Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G. Parr. Development of the collesalvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37:785–789, Jan 1988.
- [77] J. G. Bednorz and K. A. Müller. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 64:189–193, June 1986.

- [78] J. P. Carbotte. Properties of boson-exchange superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 62:1027–1157, Oct 1990.
- [79] Takeo Matsubara. A New Approach to Quantum-Statistical Mechanics. *Progress of Theoretical Physics*, 14(4):351–378, 10 1955.
- [80] P. Debye. Zur Theorie der spezifischen Wärmen. *Annalen der Physik*, 344(14):789–839, 1912.
- [81] Francis Birch. Finite elastic strain of cubic crystals. *Phys. Rev.*, 71:809–824, Jun 1947.
- [82] W. E. Gardner and T. F. Smith. Pressure dependence of the superconducting transition temperature of vanadium and niobium. *Phys. Rev.*, 144:233–236, Apr 1966.
- [83] Dimitris A. Papaconstantopoulos. *Handbook of the band structure of elemental solids*. Springer New York Heidelberg Dordrecht London, 1986.
- [84] Warren E. Pickett, K. M. Ho, and Marvin L. Cohen. Electronic properties of Nb₃Ge and Nb₃Al from self-consistent pseudopotentials. I. Band structure and density of states. *Phys. Rev. B*, 19:1734–1750, Feb 1979.
- [85] G. R. Stewart, L. R. Newkirk, and F. A. Valencia. Impurity stabilized A15 Nb₃Nb—a new superconductor. *Phys. Rev. B*, 21:5055–5064, Jun 1980.
- [86] Henry C. Brenner. High-Pressure Techniques in Chemistry and Physics: A Practical Approach. Edited by Wilfried B. Holzapfel (University of Paderborn) and Neil S. Isaacs (University of Reading). Oxford University Press: New York. 1997. vii + 388 pp. ISBN 0-19-855811-2. *Journal of the American Chemical Society*, 120(15):3821–3822, 1998.
- [87] L. F. Mattheiss. Electronic Structure of Niobium and Tantalum. *Phys. Rev. B*, 1:373–380, Jan 1970.
- [88] Richard M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, Cambridge, 2004.

-
- [89] L. Brillouin. Les électrons libres dans les métaux et le rôle des réflexions de Bragg. *J. Phys. Radium*, 1(11):377–400, 1930.
- [90] H. Ibach and H. Lüth. *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [91] P. L. Taylor and O. Heinonen. *A Quantum Approach to Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, February 2002.
- [92] M. Born and R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927.
- [93] M. Born and K. Huang. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford Classic Texts in the Ph. Clarendon Press, 1988.
- [94] Carlos E. Prélat. *El Mundo De Las Vibraciones y De Los Sonidos*. ED. ESPASA CALPE ARGENTINA. SA, Buenos Aires, Argentina, 1951.
- [95] S.H. Simon. *Quantum Modes: Phonons*, chapter 9, pages 82–84. In: *The Oxford Solid State Basics*. OUP Oxford, 2013.
- [96] H. Frohlich. Theory of the Superconducting State. I. The Ground State at the Absolute Zero of Temperature. *Phys. Rev.*, 79:845–856, Sep 1950.
- [97] M. Maldovan. Sound and heat revolutions in phononics. *Nature*, 503:209, nov 2013.
- [98] V. F. Sears, E. C. Svensson, and B. M. Powell. Phonon density of states in vanadium. *Can. J. Phys.*, 73(11-12):726–734, 1995.
- [99] E. L. Wolf, R. J. Noer, and Gerald B. Arnold. Proximity electron tunneling spectroscopy. III. Electron-phonon coupling in the Nb-Zr system. *J. Low Temp. Phys.*, 40(5):419–440, Sep 1980.