

EL DIBORURO DE MAGNESIO Y SUS PROPIEDADES PRINCIPALES

¹L. Alvarez

¹Departamento de Física y Química, Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales, Colombia.

Resumen

Este trabajo revisa y presenta de manera concisa y explicativa algunas de las principales propiedades de la superconductividad en el diboruro de magnesio, MgB_2 . Entre estas propiedades se presentan las de transporte, algunas mecánicas y su estructura de bandas, relacionándolas con la estructura cristalina del material.

Palabras claves: Diboruro de magnesio, efecto isotópico, teoría BCS, estructura de bandas.

Abstract

In this paper we review, in a concise and elucidating way, some of the main properties of the superconductivity in the magnesium diboride, MgB_2 . One discuss the transport and some mechanical properties as well as the band structure and relate them to the crystal structure of the material.

Keywords: Magnesium diboride, isotopic effect, BCS theory, band structure.

1. INTRODUCCION

Después del descubrimiento en 1986 de la superconductividad de alta temperatura crítica (HTS) en los llamados cupratos, que se caracterizan por su estructura laminar con planos de CuO_2 , se realizaron ingentes esfuerzos por fabricar nuevos cupratos con temperaturas de transición cada vez mayores. Sin embargo, algunos grupos

de investigación siguieron buscando superconductividad en otros materiales y es así como en el año 2001 un grupo en Japón publicó en la revista Nature un artículo titulado “*Superconductividad a 39K en el diboruro de magnesio*” [1]. Este descubrimiento atrajo inmediatamente la atención de la comunidad científica, pues ya en la década de los 70 se había buscado superconductividad en diboruros como en YB_2 , ZrB_2 , NbB_2 , MoB_2 , HfB_2 , CrB_2 y TaB_2 [2]. El hallazgo provocó una revisión de muchos de estos materiales binarios y se encontró superconductividad en TaB_2 ($T_c = 9,5K$) en composites C-S ($T_c = 35K$) e inclusive en B elemental ($T_c = 11,2K$) bajo altas presiones [3]. Una de las primeras incógnitas que surgieron alrededor de la superconductividad en el MgB_2 , fue la del mecanismo relacionado con el fenómeno de la superconductividad: ¿podría este descubrimiento ayudar al entendimiento del mecanismo en los cupratos?, ¿sería un mecanismo nuevo? o tal vez, ¿sería el MgB_2 un superconductor convencional o BCS? La teoría BCS (Bardeen, Cooper Schriffer) ha explicado la superconductividad de baja temperatura crítica por la formación de parejas de electrones, llamados pares de Cooper, gracias a la mediación de la red cristalina.

Precisamente, según esta teoría, la temperatura crítica T_c , es proporcional a $M^{-\alpha}$ donde M es la masa de los elementos del compuesto y α es el coeficiente isotópico y es aproximadamente igual a 0.5. Siendo el B más liviano que el Mg , era de esperarse que si la superconductividad era de tipo BCS, la T_c debía ser afectada especialmente usando diferentes isótopos de B . Efectivamente la resistividad eléctrica y la magnetización (Fig.1) de muestras policristalinas de $Mg^{11}B_2$ y $Mg^{10}B_2$ mostraron un corrimiento de $1K$ en la temperatura crítica [4]. Así, el efecto isotópico se convirtió en el primer indicio de que la interacción atractiva entre pares de electrones, mediada por la red cristalina, podría ser la responsable de la desaparición de la resistencia en este compuesto binario. Además de su alta temperatura crítica para un material diferente a los cupratos (casi el doble de la T_c ($23K$) del Nb_3Ge) llamó la atención la relativa fácil producción del material en diversas formas como en bloque, películas, cintas, alambres y monocristales, entre otros factores por los bajos costos del B y del Mg . Además el MgB_2 resultó interesante por su estructura cristalina laminar, sus longitudes de co-

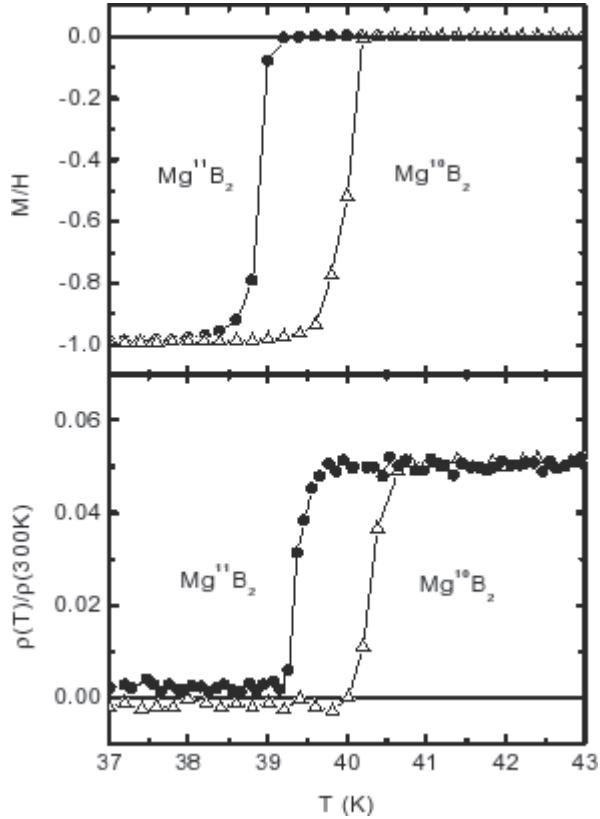


FIGURA 1. Corrimiento isotópico de la temperatura crítica en la resistividad y en la magnetización del diboruro de magnesio [4].

herencia grandes y su baja anisotropía comparadas con las de los cupratos, su facilidad para el transporte de corriente a través de bordes de grano en parte por la ausencia de juntas débiles y su doble brecha en el estado superconductor [5]. En este trabajo en la segunda sección se revisa la estructura cristalina del MgB_2 , en la tercera sección se presentan sus principales propiedades de transporte y por último se analiza el carácter de multibrechas de este compuesto.

2. ESTRUCTURA CRISTALINA

La red cristalina del diboruro de magnesio está formada por capas de B y Mg . Los átomos de B forman capas tipo grafito dispuestas entre capas hexagonales densamente empaçadas de Mg , de manera que los átomos de Mg coinciden con los centros de los hexágonos de B .

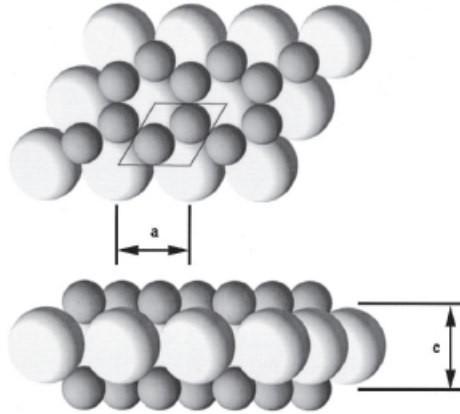


FIGURA 2. Estructura cristalina del MgB_2 , las esferas pequeñas y oscuras representan el B . Arriba, vista superior. Abajo, vista lateral [2].

El descubrimiento de superconductividad en MgB_2 se llevó a cabo en una muestra policristalina [1]. Esta muestra fue preparada a partir de Mg en polvo de 99,9% de pureza y polvo amorfo de B también de la misma pureza en una relación 1 : 2 respectivamente. Una pastilla fue formada y calentada a una temperatura de 973K durante 10 horas bajo una alta presión de Ar de 196MPa usando un horno térmico de presión. El patrón de difracción de esta muestra se presenta en la Fig. 3 y a partir del mismo se determinaron los parámetros de red del MgB_2 siendo $a = 3,086\text{\AA}$ y $c = 3,524\text{\AA}$. La red laminar del MgB_2 , clasificada como red simple hexagonal tipo AlB_2 (grupo espacial de simetría $P6/mmm$), recuerda la estructura también laminar de los cupratos. Sin embargo, las longitudes de coherencia ξ_0 del diboruro de magnesio son mayores que la de los cupratos. Efectivamente, para un alambre de MgB_2 con una densidad de más del 95% y una resistividad a temperatura ambiente de $10\mu\Omega - cm$, el campo H_{c2} resulta ser de 16T a 1,5K [4]. Estos

datos experimentales permiten estimar el valor de ξ_0 de la ecuación $\Phi_0 = 2\pi\xi_0^2 H_{c2}$ [6], donde $\Phi_0 = 2,07 \times 10^{-15} \text{ Wb}$ (cuanto del flujo magnético), obteniendo $\xi_0 \sim 40\text{\AA}$. Esta estimación no toma en consideración la anisotropía del material, es decir, que se debe distinguir entre la longitud de coherencia a lo largo del eje c y aquella perpendicular a c . Se acepta actualmente que los valores de la lon-

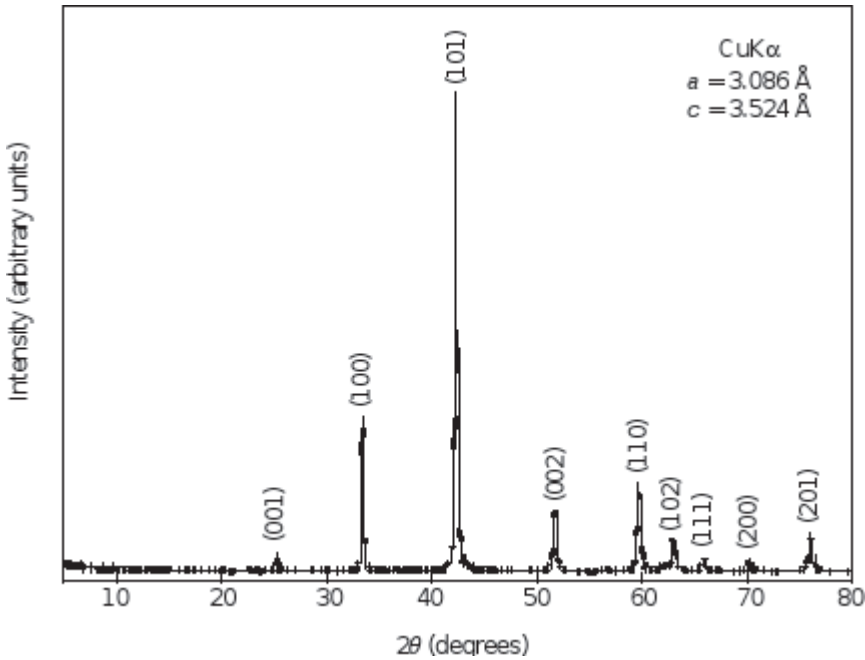


FIGURA 3. Patrón de difracción de rayos X de la muestra policristalina en bloque donde se descubrió la superconductividad del MgB_2 [1]

gitud de coherencia perpendicular a c ó paralela al plano ab ($\xi_{\parallel ab}$), para el MgB_2 están entre $35 - 50\text{\AA}$ [6]. Estos valores resultan ser mayores que los de superconductores cuprados para los cuales $\xi_{\parallel ab}$ es de aproximadamente 20\AA mientras que $\xi_{\parallel c}$ es $2,8\text{\AA}$ y $0,1\text{\AA}$ para el $YBCO$ y el $BSCCO$ respectivamente [7,8].

El MgB_2 presenta también anisotropía en sus enlaces. Mediante experimentos de compresión, se halló que el parámetro c disminuye más que a de lo cual se concluye que los enlaces $Mg - B$ entre planos son más débiles que los enlaces $Mg - Mg$ para átomos en un mismo plano. A su vez la temperatura crítica disminuye con la

CUADRO 1. Temperaturas de transición de algunos compuestos con estructura tipo AB_2 [3].

Compuesto	$T_c(K)$
$Nb_{0,95}Y_{0,05}B_{2,5}$	9.3
$Nb_{0,9}Th_{0,1}B_{2,5}$	7
$MoB_{2,5}$	8.1
$Mo_{0,9}Sc_{0,1}B_{2,5}$	9
$Mo_{0,95}Y_{0,05}B_{2,5}$	8.6
$Mo_{0,85}Zr_{0,15}B_{2,5}$	11.2
$Mo_{0,9}Hf_{0,1}B_{2,5}$	8.7
$Mo_{0,85}Nb_{0,15}B_{2,5}$	8.5

reducción del volumen decreciendo en un grado Kelvin mientras que el volumen cambia en sólo $0,17\text{\AA}^3$ indicando una alta sensibilidad de la T_c con las distancias interatómicas [3].

3. PROPIEDADES DE TRANSPORTE

3.1. EFECTO HALL

Las mediciones de efecto Hall permitieron determinar que el coeficiente de Hall es positivo indicando que los portadores de carga son huecos y su densidad es de $1,7-2,8 \times 10^{23}$ portadores/cm³ siendo este valor dos órdenes de magnitud mayor que para el Nb_3Sn y el $YBCO$ [3].

3.2. CAMPO CRITICO H_{c2}

Los valores del campo crítico varían en un amplio rango dependiendo especialmente del tipo de muestra que se fabrique. Así, para películas delgadas H_{c2} alcanza valores hasta de $32T$, en material monocristalino se han encontrado H_{c2} de $25T$, en material en bloque de $19T$ y por último, en alambres valores de $16T$ [3]. De nuevo aquí se debe tomar en cuenta que la estructura laminar del MgB_2 se manifiesta, como se mencionó en la sección 2, a través de

la anisotropía de sus propiedades. Para el diboruro de magnesio se ha establecido que el factor de anisotropía $\gamma = H_{c2||ab}/H_{c2||c} = 7$ [7].

Por su parte, el campo irreversible H_{irr} resulta ser alrededor de la mitad de H_{c2} . Del campo crítico termodinámico H_c y de H_{c2} se puede estimar la longitud de penetración, λ , resultando alrededor de 1200\AA [4] de modo que el MgB_2 es un superconductor tipo 2 que se caracteriza por la existencia de una fase mixta o de vórtices.

CUADRO 2. Densidades de corrientes críticas para diferentes tipos de muestras de MgB_2 a temperatura de $5K$ y H aplicado de $4T$ [3].

Tipo de muestra	$j_c(A/cm^2)$
Bloque	10^5
Polvo	10^4
Alambre	3×10^4
Cinta	10^5
Película	10^5

3.3. DENSIDAD DE CORRIENTE CRITICA, j_c

La dependencia de la densidad de corriente crítica del MgB_2 con la temperatura y el campo magnético aplicado reveló una desventaja, tal vez la principal, con respecto a las aleaciones de Nb que se vienen utilizando en la práctica para bobinas superconductoras: la j_c decae muy rápidamente con el campo externo. Así mientras a $T = 4,2K$ y para un rango del campo magnético entre $0T$ y $4T$ la densidad de corriente crítica para el Nb_3Sn es casi constante e igual $106A/cm^2$, las respectivas densidades para material en bloque, películas, polvo y cintas de MgB_2 a $T = 5K$ y campo aplicado de $4T$ son las que se muestran en la Tabla 2. Como se observa, el mejor comportamiento lo muestran las películas delgadas. Se encontró que inclusive para campos aún menores, la densidad de corriente crítica de estas películas de MgB_2 puede exceder aquella de las aleaciones $Nb - Sn$, $Nb - Ti$ [3].

3.4. ESTRUCTURA DE BANDAS

Las mediciones que permitieron determinar de manera unívoca la existencia de dos brechas de energía en el estado superconductor del diboruro de magnesio fueron realizadas utilizando microscopía de barrido por tunelamiento cuántico (*STM*, por sus siglas en inglés) [9]. En este ingenioso experimento, como la punta del *STM* se utilizó un cristal de MgB_2 mientras que la muestra que se barrió fue un monocristal de $NbSe_2$ que se caracteriza por su suave superficie y una T_c de $7,2K$. Es decir, por encima de esta temperatura y hasta $39K$ tenemos una juntura del tipo $S-I-N$ en donde el superconductor es precisamente la punta de MgB_2 y por debajo de $7,2K$ se tiene una juntura $S-I-S$. Se tomaron las curvas de conductancia diferencial en vacío. Los espectros de la conductancia diferencial con respecto al voltaje aplicado entre la punta y la superficie del $NbSe_2$ se muestran en la Fig 4.

En la misma se observan dos picos bien definidos por debajo de $10K$ que se pueden identificar como las brechas, las cuales comienzan a desaparecer a medida que la temperatura del sistema superficie-punta aumenta. Así se estableció que el tamaño de las dos brechas es de $3,8mV$ y $7,8mV$. Las medidas experimentales fueron rápidamente complementadas por cálculos teóricos [10]. Estos cálculos de teoría de bandas permitieron determinar cuatro modos de oscilación: los fonones A_{2u} , E_{1g} , B_{1g} , E_{2g} , en el centro de la zona de Brillouin, Γ (Fig.5). Los modos A_{2u} y B_{1g} corresponden a oscilaciones a lo largo del eje c y se distinguen porque en el primer caso los átomos de B y Mg se mueven en direcciones opuestas mientras que en el segundo caso los átomos de Mg permanecen inmóviles mientras los de B se mueven en direcciones contrarias. El modo E_{1g} resulta de las vibraciones de los átomos de B y Mg en los planos en direcciones opuestas y el E_{2g} del movimiento también en el plano de los átomos de B mientras los planos de Mg permanecen estáticos. Precisamente es la relación del modo E_{2g} con la estructura cristalina del MgB_2 lo que permite explicar el surgimiento de dos brechas superconductoras. En la Fig. 6 se muestran el modo E_{2g} y los enlaces σ y π . Cuando los átomos de B vibran en el plano en direcciones opuestas, las distancias entre ellos se alargan en la dirección R y

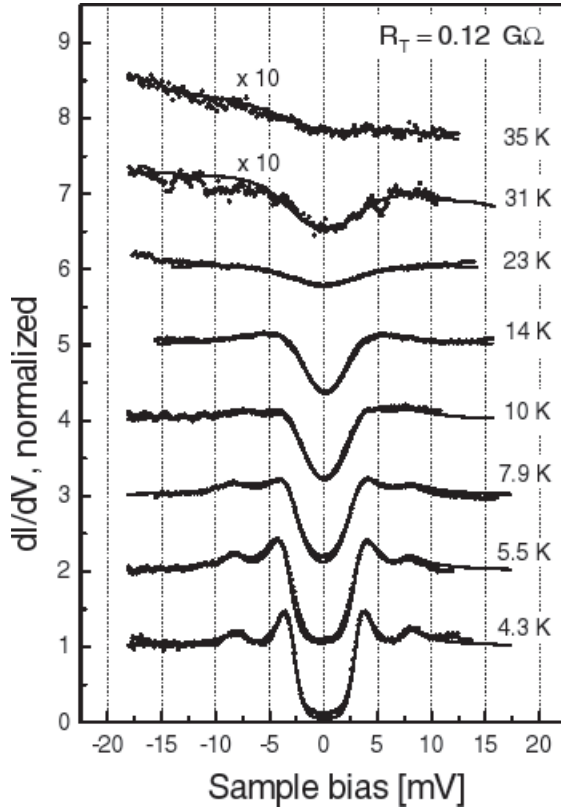


FIGURA 4. Comportamiento de las brechas de energía con la temperatura para muestras de $NbSe_2$ (bloque) de superficie suave usando como punta un cristal de MgB_2 [9]

se acortan en la dirección A lo cual se puede interpretar como un acoplamiento con los enlaces σ mientras que el acople con el enlace π es poco significativo [11]. La concordancia entre los cálculos teóricos que parten de la existencia de dos brechas de energía con los resultados experimentales del calor específico y los resultados de conductancia diferencial determinaron que efectivamente en el MgB_2 existen dos bandas. Inclusive un pico característico del calor específico a $10K$ se pudo explicar como debido a la excitación de cuasipartículas a través de la brecha más pequeña, es decir la π .

Incluyendo el carácter anarmónico de las vibraciones del B en el plano ab se obtuvo una mejor coincidencia con los resultados

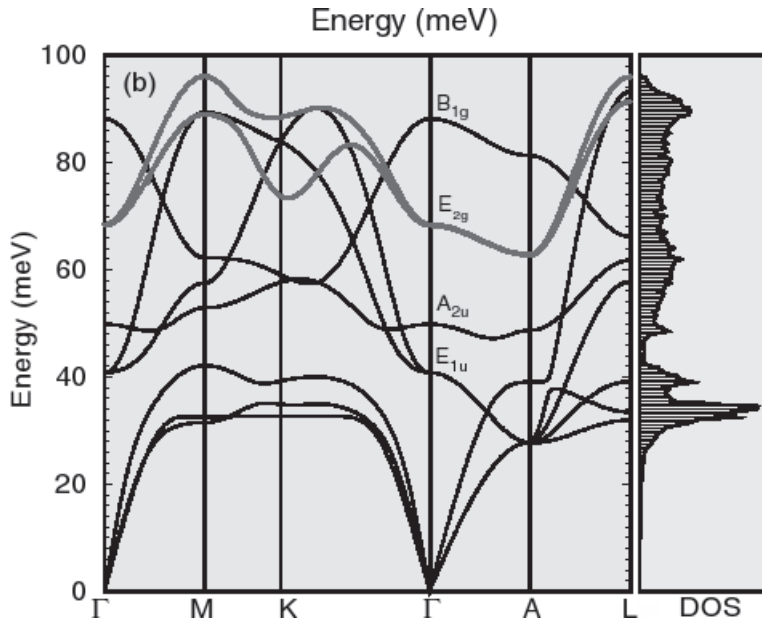


FIGURA 5. Estructura de bandas del MgB_2 [10]

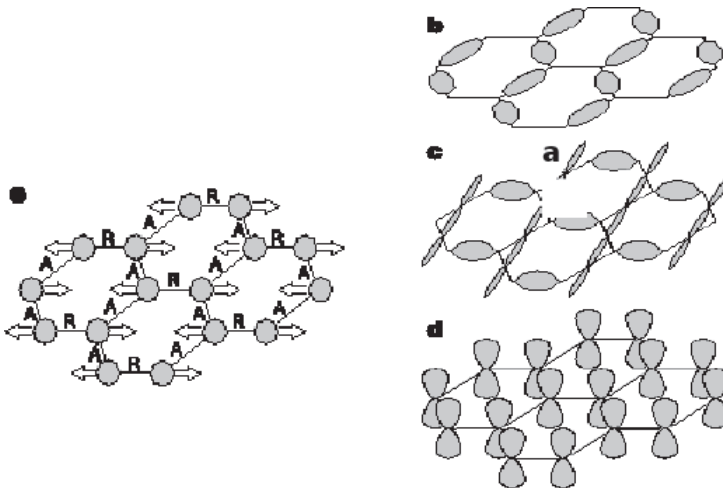


FIGURA 6. a) Modo de vibración b) y c) enlaces σ d) enlace π [11]

experimentales para la energía del modo E_{2g} . Esto permitió concluir que para este modo existe un fuerte enlace fonón-electrón. Se halló además una correlación entre el carácter anarmónico del

modo E_{2g} y la longitud d_{BB} de enlace de los átomos de B . Esta longitud para una estructura sólo de B es menor que en la red de MgB_2 lo cual en el último caso se podría explicar por la repulsión de los iones de Mg y los iones de B . Para el CaB_2 d_{BB} es aún mayor pero el diboruro de Ca es inestable. Por tanto parece existir una relación entre la longitud de enlace del B y la temperatura de transición. Tomando como casos extremos los valores del enlace d_{BB} en el MgB_2 y la máxima posible la del CaB_2 se propuso [10] dopar el MgB_2 con Ca para aumentar la T_c . Sin embargo, los experimentos [12] con este tipo de dopaje mostraron que la temperatura crítica, en las muestras en bloque estudiadas, disminuía desde $37,8K$ hasta $36,5$ en $Mg_{0,92}Ca_{0,08}B_2$. Por esto las investigaciones han tomado un rumbo distinto y en la actualidad se analizan ampliamente los efectos del dopaje pero con el objetivo de aumentar la densidad de corriente crítica mediante anclaje por impurezas. Por ejemplo, estudios en monocristales [13], revelaron que el dopaje de C en lugar de B ($Mg(B_{1-x}C_x)$) y de Mn en lugar de Mg ($Mg_{1-x}Mn_xB_2$) provocan supresión de la T_c , llegando a $T_c = 10K$ para una sustitución de C al 10% y de 1% de Mn por Mg . En el caso del dopaje con C , a través de la medición del espectro de reflectancia se pudo determinar que la frecuencia de dispersión aumenta con el dopaje de C lo cual, sumado al pico del modo E_{2g} del espectro Raman que muestra como éste se estrecha (cambio en el acople electrón-fonón) son pruebas del llenado de las bandas, especialmente las σ por el dopaje, reduciendo la T_c . Al mismo tiempo, los espectros Raman del E_{2g} para las muestras dopadas con Mn no presentan ningún cambio de este pico indicando que la reducción de la temperatura crítica en este caso es porque los átomos de Mn actúan como centros de rompimiento de pares [13]. El estudio teórico de la estructura de bandas del MgB_2 determinó también la intensidad del acoplamiento electrón-fonón el cual resultó insignificante para la mayoría de los modos más no para el E_{2g} permitiendo así concluir que el MgB_2 es un superconductor convencional con un fuerte acoplamiento fonón-electrón (los efectos isotópicos también fueron obtenidos analíticamente en excelente concordancia con el experimento). Es decir, los diversos experimentos y cálculos teóricos revelaron que el modo de vibración que se afecta significativamente

con cambios en la estructura cristalina del MgB_2 (isótopos de B , dopaje, aumento o disminución de las distancias d_{BB}) es precisamente el E_{2g} siendo la correspondiente intensidad de la interacción electrón-fonón de alrededor de 2,0, mientras que para los demás modos es de alrededor de 1 [14]. El hecho de que la superconductividad del MgB_2 sea debida a la interacción de pares de electrones mediada por la red se puso de manifiesto desde el descubrimiento de la fase superconductora en este material por los ya mencionados experimentos del efecto isotópico. A su vez, el modo de vibración que se afecta por cambios en la red es el E_{2g} y la concordancia entre experimento y teoría [15] se logró incluyendo además el carácter anarmónico de vibración de este modo. Son los fonones del modo E_{2g} que determinan la interacción entre electrones, es decir, la formación de pares de Cooper de la teoría BCS .

4. CONCLUSIONES

- El MgB_2 es un superconductor convencional lo que significa que la superconductividad surge por el apareamiento de electrones, habiéndose encontrado que el acoplamiento electrón-fonón es fuerte. Este hecho fue establecido por la comprobación del efecto isotópico hallándose que el coeficiente total del efecto isotópico $\alpha = \alpha_B + \alpha_{Mg} = 0,3 + 0,02 = 0,32$ muy cercano al exponente de la BCS ($\alpha = 0,5$). Además, como lo predice la teoría BCS , el B es el que determina en gran medida la magnitud de la T_c . Los estudios del coeficiente de dilatación térmica [2] del MgB_2 revelaron también una alta anisotropía del mismo. Los parámetros de red aumentan con la temperatura así como el volumen de la red y se halló una anisotropía en el coeficiente de dilatación térmica siendo mayor, casi dos veces, en la dirección c que en la a debido a que los enlaces intraplanares del B son más fuertes que los enlaces interplanares $Mg - B$. Por todo lo expuesto parece ser que la relación químico estructural del MgB_2 , es decir, la relación entre c y a y los enlaces químicos intra e interplanares pueden servir como criterios para modificar la T_c .

- El MgB_2 presenta dos tipos de bandas: la cuasi-bidimensional o σ y la tri-dimensional o π . Estas bandas se acoplan al modo E_{2g} de oscilación de los enlaces $B - B$ con dos intensidades diferentes lo que provoca la aparición de las dos brechas de energía en el estado superconductor.
- En la actualidad mediante dopaje se busca estudiar la evolución de las brechas superconductoras y el aumento del anclaje, sobre todo a campos magnéticos altos, para aumentar la densidad de corriente crítica.

Referencias

- [1] Jun Nagamatsu, Norimasa Nakagawa, Takahiro Muranaka, Yuji Zenitani, Jun Aimitsu., Nature, VOL 410 (2001) 63-64.
- [2] J. D. Jorgensen, D. G. Hinks, S. Short, Phys.RevB.63.224522 (2001).
- [3] Cristina Buzea, Tsutomu Yamashita, cond-mat/0108265 (2001).
- [4] P. Canfield, S. Budko, D. Finnermore, Physica C 385 (2003).
- [5] Warren Pickett, Nature VOL 418 (2002) 733-734
- [6] Vvedenje v fiziku sverprovodnikov (Introducción a la física de los superconductores), V.V Schmidt, 1982, Nauka, Moscú.
- [7] Room-temperature superconductivity, Andrei Mourachkine, 2004, Cambridge International Science Publishing, Cambridge.
- [8] Introduction to superconductivity, Michael Tinkham, 2nd edition, 1996, McGraw Hill, New York.
- [9] F. Giubileo, D. Roditchev, W. Sacks, R. Lamy, D. X. Thanh, J. Klein, S. Miraglia, D. Fruchart, J. Marcus, Ph. Monod, Phys-RevLett.87.177008 (2001)

- [10] T. Yildirim, O. Gülseren, J. W. Lynn, C. M. Brown, T. J. Udovic, Q. Huang, N. Rogado, K. A. Regan, M. A. Hayward, J. S. Slusky, T. He, M. K. Haas, P. Khalifah, K. Inumaru, R. J. Cava, *PhysRevLett.*87.037001 (2001).
- [11] Hyoung Joon Choi, David Roundy, Hong Sun, Marvin L. Cohen, Steven G. Louie, *Nature* VOL 418, (2002) 758-760
- [12] Yaxin Sun, Dongli Yu, Zhongyuan Liu, Tiansheng Wang, Julong He, Jianyong Xiang, Dongning Zheng, Yongjun Tian, *Supercond. Sci. Technol.* 20 (2007) 261-266.
- [13] T. Masui, N. Suemitsu, S. Lee, T. Kakeshita, S. Tajima, *Physica C* 460–462 (2007) 74–77.
- [14] W X Li, Y Li, R H Chen, R Zeng, M Y Zhu, H M Jin, S X Dou *J. Phys.: Condens. Matter* 20 255235 (2008).
- [15] C. Joas, I. Eremin, D. Manske, K. H. Bennemann, *Physical Review B*, volume 65, 132518 (2002)