



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

"EFECTO DE ALTA PRESION SOBRE LAS PROPIEDADES CRISTALOGRAFICAS Y SUPERCONDUCTORAS DEL DIBORURO DE MAGNESIO (MgB₂)"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

F I S I C A

P R E S E N T A :

J U L I A F E R N Á N D E Z



DIRECTOR DE TESIS: DR. RAÚL ESCAMILLA GUERRERO

FACULTAD DE CIENCIAS UNAM

2005



m. 345582



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:
 "Efecto de alta presión sobre las propiedades cristalográficas y superconductoras
 del diboruro de magnesio (MgB₂)".

realizado por Fernández Julia

con número de cuenta 09438024-4 , quien cubrió los créditos de la carrera de: Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario Dr. Raúl Escamilla Guerrero

Propietario Dr. Lauro Bucio Galindo

Propietario Dr. Ariel Alberto Valladares Clemente

Suplente Dra. Andrea Luisa Aburto Espina

Suplente Dr. Tatsuo Akachi Miyazaki

Consejo Departamental de Física

M. EN C. ALICIA ZARZOSA PEREZ

SECRETARÍA DE INVESTIGACIONES
 DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Dedico este trabajo a mis padres

Martha y Raúl.

Agradecimientos

Sin el apoyo de mis padres no hubiera podido estudiar Física ni ninguna otra carrera. Sin mi director de tesis el Dr. Raúl Escamilla y mis sinodales el Dr. Ariel Valladares, Dr. Tatsuo Akachi, Dr. Lauro Bucio y en especial la Dra. Andrea Aburto este trabajo no hubiera podido realizarse. Sin la lucha por una universidad pública y gratuita no existiría la UNAM, que ha sido como un hogar para mí. Sin el apoyo y amistad de Susana, Guillermo, Eréndira, Jimena, Miguel B., Edahí, Juan y mi primo Julio la carrera hubiera sido mucho más difícil. La amistad y ejemplo de Efraín, Verónica, Gustavo, Genaro, Leticia, Anaid, Emiliano, Yuri, Miguel T., Laura, Vanesa y mi hermana Rocío han sido la otra invaluable pieza de mi estancia en la UNAM. Muchas gracias por todo.

1. Introducción.....	1
2. El diboruro de magnesio.....	3
2.1 Introducción.....	3
2.2 Estructura cristalina.....	4
2.3 Propiedades electrónicas.....	5
2.4 Un modelo teórico que explica la superconductividad.....	6
2.4.1 Teoría BCS.....	6
2.4.2 Peculiaridades del MgB_2	7
2.5 Efectos de la presión sobre las propiedades estructurales y electrónicas del MgB_2	9
3. Desarrollo experimental.....	11
4. Resultados experimentales y discusión.....	13
4.1 Patrones de difracción de rayos X e identificación de fases cristalinas.....	13
4.2 Parámetros de red.....	14
4.3 Medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura.....	16
5. Conclusiones.....	19
6. Bibliografía.....	20

1. Introducción

En las primeras semanas de enero del 2001, el descubrimiento de superconductividad en el diboruro de magnesio (MgB_2), a aproximadamente 40 K [1], produjo una explosión de entusiasmo en el mundo de la física de estado sólido. Centenares de estudios se hicieron tan solo en el primer año del hallazgo. Si bien el interés inicial por este compuesto intermetálico¹ se produjo debido a su alta temperatura crítica (T_c)², una vez estudiadas las propiedades del MgB_2 como superconductor nuestro entendimiento de la superconductividad ha revolucionado.

El MgB_2 se descubrió hace unos cincuenta años [2], a pesar de ello nunca se le hizo una examinación detallada para ver si era superconductor. Esto se debió en parte a que, ante los ojos de los investigadores, el MgB_2 no cumplía con el “perfil” de un superconductor intermetálico. Lo cual llevó a que décadas pasaran antes de su descubrimiento como superconductor; más aún, a que se le marginalizara del intenso estudio que se llevó a cabo sobre superconductividad en compuestos intermetálicos durante las décadas de los 50's, 60's y 70's. Sin embargo, ya descubierto, y debido al estudio del mecanismo de superconductividad en otros compuestos intermetálicos que se llevó durante tantos años, fue posible describir las propiedades físicas básicas del MgB_2 en tan solo año y medio. La más alentadora de sus características, además de su alta T_c , es que la superconductividad en el MgB_2 es mediada por la interacción electrón-fonón [3], lo cual lo hace un superconductor tradicional, que como hemos visto, rompe con tradiciones.

Una $T_c = 40$ K puede parecer baja, ya que es mucho menor que las T_c 's de superconductores de alta temperatura³ (HTSC, por sus siglas en inglés), las cuales pueden llegar hasta aproximadamente 130 K. Sin embargo, en el caso del MgB_2 su T_c es casi el doble del valor de la previa T_c record en compuestos intermetálicos (Nb_3Ge , 23.3 K). Con esto se rompió el tabú de que la máxima T_c para un superconductor tradicional estaba alrededor de los 23 K.

¹ Compuesto que consiste de varios elementos metálicos y metaloides.

² Temperatura a la que un material se vuelve superconductor. En el caso del MgB_2 , su $T_c = 40$ K.

³ Superconductores cerámicos basados en óxidos de cobre, en los cuales la superconductividad no es mediado por la interacción electrón-fonón.

Que el MgB_2 sea un superconductor mediado por la interacción electrón-fonón es de gran importancia; ya que para éstos existe toda una teoría microscópica que explica las propiedades superconductoras de manera cuantitativa, la teoría Bardeen Cooper Schrieffer [4] (BCS, nombres de los científicos que la crearon) de la que se hablará en el Capítulo 2 sección 2.4. En el caso de los HTSC no existe una teoría análoga a la BCS para ellos; lo cual es una gran debilidad, pues limita a que los investigadores solo hagan mediciones y observaciones de los fenómenos que se dan dentro de estos superconductores. Más aún, para el MgB_2 no solo existe una teoría que explica la superconductividad en él; sino que debido a las peculiaridades de este compuesto se ha podido extender grandemente nuestro entendimiento, tanto experimental como teórico, de superconductores tradicionales.

El descubrimiento de superconductividad en el MgB_2 no solo amplió los horizontes en la ciencia básica sino también en la aplicada [5]. Los superconductores intermetálicos son ampliamente usados en la industria; y el MgB_2 no solo rompió el record de la mayor T_c entre estos superconductores sino casi la dobló. Una temperatura de transición tan alta como la del MgB_2 se puede lograr con tecnologías que cuestan mucho menos que las que se necesitan para los otros compuestos intermetálicos. El MgB_2 puede ser enfriado a una temperatura operacional⁴ con hidrógeno líquido o un refrigerador de ciclo cerrado. Otra característica muy a favor del MgB_2 , es que está compuesto de dos elementos que son abundantes y económicos.

El objetivo de este trabajo es observar qué sucede con el MgB_2 después de ser sometido a una temperatura de 800 °C y a una presión de hasta 2.5 GPa. Una vez que se libera a la muestra de la presión y de la temperatura que se le aplicó, se miden los parámetros de red a y c , el volumen de la celda unitaria V , y la resistencia en función de la temperatura en cada una de las muestras. Con respecto a la estructura cristalina del material, para determinar los valores de los parámetros de red se realizaron estudios de difracción de rayos X por la técnica de polvos. Se realizaron mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura, por la técnica de cuatro puntos, con el fin de determinar algún cambio en el valor de la T_c .

⁴ Temperatura a la cual un material funcione como superconductor eficaz. Muchas veces esta temperatura es la mitad del valor de la T_c .

2. El diboruro de magnesio (MgB_2)

2.1 Antecedentes

La época de auge en la investigación de las propiedades básicas de superconductores intermetálicos tuvo lugar entre 1950 y 1980. Durante esos años el número de superconductores de compuestos intermetálicos creció mucho, y se consiguió elevar la T_c record hasta 23 K (Nb_3Ge). Por todo el mundo, equipos de investigadores buscaron valores de T_c 's más grandes, motivados por el deseo de encontrar una temperatura límite intrínseca para esta fase y el interés de poder crear dispositivos superconductores útiles.

Para los años 70's, empíricamente parecía que se había llegado a un tope. Las temperaturas de transición estaban atoradas en 23 K, y algunos teóricos proclamaron que no era posible conseguir mayores T_c 's. Con el descubrimiento de los HTSC, en 1986, se rompió el tope de 23 K. Sin embargo, se observó que estos nuevos superconductores eran muy distintos a los previos, no solo en composición sino también en la mecánica de su superconductividad⁵; esencialmente en que ésta no es mediada por la interacción electrón-fonón.

Más de una década después del descubrimiento de los HTSC vino el descubrimiento de superconductividad en el MgB_2 . El compuesto intermetálico con una alta T_c tan deseado hizo su aparición. La rapidez con la que se entendió al MgB_2 es impresionante. Jun Akimitsu, de Aoyama Gakuin University en Tokio, anunció el descubrimiento a mediados de enero del 2001. Tan solo dos meses más tarde, aproximadamente cien pláticas sobre el tema fueron presentados en la reunión anual, que se lleva a cabo en marzo, de la American Physical Society; y más de setenta artículos científicos habían sido publicados por internet en el archivo de la página arxiv.org. Esta explosión de actividad se debió por varias razones. En primera, una vez que se encontró la manera de producir MgB_2 puro, resultó que la producción de éste sería muy sencilla y rápida. Y en segunda, ya para el 2001 la comunidad científica estaba muy bien comunicada por medio del internet, lo cual agiliza mucho el proceso de dar a conocer resultados.

⁵ Por ejemplo en los HTSC existe simetrías de apareamiento onda- d , pseudobrechas de energía, mecanismos de apareamiento exóticos, etc...

2.2 Estructura cristalina

El MgB_2 es un compuesto intermetálico con una estructura cristalina hexagonal (Figura 1), del grupo espacial $P6/mmm$; tiene capas de empaquetamiento compacto de magnesio alternadas con capas de boro. En las capas de boro, los átomos se ordenan en un arreglo tipo grafito (red hexagonal); en éste, cada átomo de boro tiene como vecinos cercanos a tres átomos del mismo y seis de magnesio. Por su parte, los átomos de magnesio se localizan debajo de los centros de los hexágonos de boro, donde cada átomo tiene como vecinos cercanos a 12 átomos de boro y ocho de magnesio.

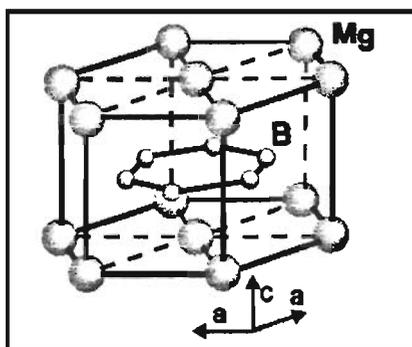
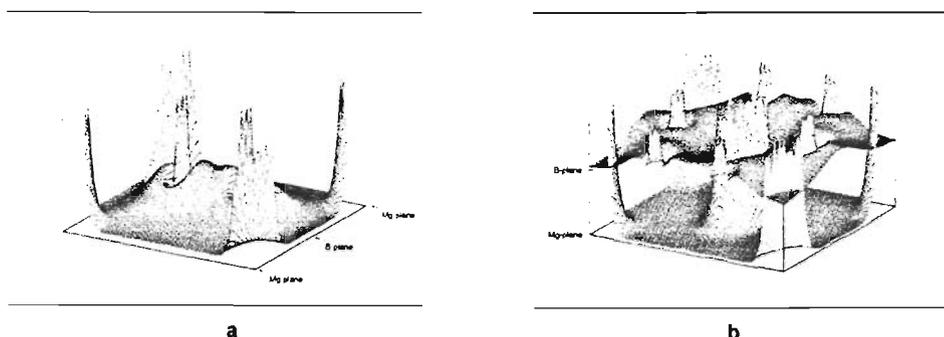


Figura 1. Estructura cristalina del MgB_2

Como marco de referencia ponemos un átomo de magnesio en el origen del plano cartesiano, y como unidad el valor del parámetro a , en la celda unitaria los átomos ocupan las siguientes posiciones: primer átomo de Mg, $(0,0,0)$; y segundo átomo de Mg, $(1/3, 2/3, 1/2)$. Los parámetros de red de la celda unitaria son $a = 0.30834\text{nm}$, $c = 0.35213\text{nm}$, $c/a = 1.142$. Las distancias interatómicas son de la siguiente manera: B–B $(a/\sqrt{3})$, 0.1780 nm ; B–Mg $(\sqrt{(a^2/3) + c^2/4})$, 0.2503 nm ; Mg–Mg $(a, \text{coplanares})$, 0.3083 nm ; Mg–Mg (en distintos planos), 0.3520 nm [6].

2.3 Propiedades electrónicas

El MgB_2 es un compuesto que a condiciones ambientales muestra conductividad metálica. Esta propiedad física está ligada con la naturaleza de los enlaces químicos de los átomos constituyentes; en el MgB_2 hay tres tipos de enlaces: el B–B, el Mg–Mg y el Mg–B. Estudios de la estructura de bandas [7] muestran que la naturaleza de los enlaces químicos en los compuestos MgB_2 tienen diferentes contribuciones.



La figura 2a, muestra el mapa de densidad electrónica en el MgB_2 sobre un plano vertical, definida por un par de átomos de magnesio coplanares y sus homólogos en el plano de magnesio contiguo. Además incluye dos átomos de boro, que son los lóbulos que están en el centro del cuadro. 2b, también muestra la densidad de carga en el MgB_2 , esta vez en dos planos desfasados uno con respecto al otro. La superficie inferior corresponde al plano de magnesio, donde los átomos están en un arreglo triangular. La superficie superior (desplazada dos unidades, por razones de visibilidad) corresponden al plano de boro, con los átomos de boro formando un hexágono [5].

El enlace B–B exhibe una distribución de carga simétrica con respecto al punto medio y una acumulación en el centro del enlace, lo cual indica que es covalente. Sobre el enlace Mg–Mg también se observa una distribución simétrica, en este caso de la diferencia de carga entre los átomos, además existe una pérdida uniforme de carga y se observan dos acumulaciones cerca de los sitios de magnesio, con lo cual se infiere que el enlace presente tiene un carácter metálico. Sobre el enlace Mg–B se observa un desplazamiento de carga hacia los átomos de boro, presentándose una acumulación de carga cerca de ellos, una diferencia negativa sobre las regiones centrales y una

acumulación de carga muy cerca de los sitios del magnesio, lo cual indica que el enlace Mg-B es parcialmente iónico, ya que existe una transferencia de carga del magnesio hacia el boro, sin que ésta sea desplazada completamente. La carga perdida por los átomos de magnesio se distribuye sobre los enlaces de B-B y sobre los sitios intersticiales. Los enlaces B-B en el plano basal son más fuerte que los Mg-B que conectan capas de Mg y de B.

2.4 Un modelo teórico que explica la superconductividad en el MgB₂

2.4.1 La teoría BCS

La superconductividad se descubrió en 1911, por Heike Kamerlingh Onnes; y fue hasta casi medio siglo después que se creó la primera teoría microscópica que explicara sus propiedades cuantitativas. Para poder construir esta teoría, se había observado que la T_c de un mismo material superconductor era afectado por los isótopos⁶ de los elementos que lo componían; con ello los científicos teóricos reconocieron que las vibraciones de las redes cristalinas (fonones) podían producir una interacción atractiva entre dos electrones. En base a esto es que se hizo la teoría BCS, que utiliza la interacción electrón-fonón como el mecanismo que aparea electrones, el cual permite que exista la superconductividad.

Al nivel más básico, el estado de superconductividad es una superposición coherente de pares de Cooper—pares de electrones acoplados por una fuerza atractiva. La atracción puede deberse a los fonones de la siguiente manera. Cuando un electrón viaja a través de una estructura de iones positivos, atrae y deforma localmente la estructura. Como consecuencia de la deformación, se generó una carga positiva neta que atrae a un segundo electrón.

Una de las predicciones más importantes de la Teoría BCS es la descripción de T_c en términos de dos constantes fundamentales (la constante de Boltzmann k_B y la constante de Planck \hbar) y tres parámetros básicos en los materiales:

$$k_B T_c = 1.13 \hbar \omega_D \exp[-1 / V N(E_F)].$$

⁶ Dos o más especies de átomos de un elemento químico, con el mismo número atómico y posición en la tabla periódica, pero con número atómico distinto.

La frecuencia de Debye ω_D es la frecuencia característica de las vibraciones acústicas de las redes cristalinas (fonones). Es éste quien pone la escala de energía de la interacción atractiva entre los pares de Cooper. La manera en que se relaciona esta frecuencia con la masa es por medio de la tradicional ecuación $\omega = (k / m)^{1/2}$. Con esto se puede explicar la dependencia de la T_c con los isótopos. La interacción atractiva electrón-electrón V sirve para medir la fuerza de la interacción electrón-fonón. Si la interacción electrón-fonón incrementa también lo hacen V y T_c . Por último, $N(E_F)$ es la densidad de estado electrónico, donde E_F es la energía de Fermi⁷. Este parámetro nos dice el número de electrones que pueden participar en el estado superconductor; entre más grande sea $N(E_F)$ más grande es la T_c .

2.4.2 Peculiaridades del MgB₂

Al observar el efecto isotópico en MgB₂ se pudo confirmar la dependencia de T_c con la interacción electrón-fonón [5, 8]. Esto no quiere decir que determinar que el MgB₂ era un superconductor BCS fue inmediato. El MgB₂ tiene muchas características que lo diferencian de los superconductores intermetálicos que se conocen. Por ejemplo, como se mencionó en la sección anterior, un parámetro que afecta la T_c es $N(E_F)$. Comparando la $N(E_F)$ del MgB₂ con la de otros superconductores intermetálicos éste no es particularmente grande. Es decir, ni el Mg ni el B contribuyen con muchos electrones que participen en la fase de transición al estado superconductor, como lo haría, por ejemplo, un metal de transición. Además, el parámetro $\hbar \omega_D$, que es la energía de fonones característica, se encontró que era igual de grande que la de otros compuestos, los cuales tienen una T_c considerablemente menor. También es importante mencionar que el modelo convencional BCS no logra predecir de manera precisa el parámetro del efecto isotópico que se obtiene experimentalmente.

Choi *et al* [9, 10] encontraron que el valor del parámetro V , que está relacionado a la fuerza del apareamiento, es el responsable de las inusuales propiedades superconductoras MgB₂. De esta manera se pudo explicar que el valor de T_c se debe a la fuerte interacción electrón-fonón sobre la superficie de Fermi. Otro grupo de

⁷ En física del estado sólido la superficie de Fermi es la superficie en el espacio de momentos en la que la energía de excitación total iguala a la energía de Fermi. Se puede decir que la superficie de Fermi divide los estados electrónicos ocupados de los que permanecen libres.

investigadores [11] pudo calcular teóricamente el exponente del efecto isotópico que se obtiene experimentalmente. Estos estudios tienen base en el formalismo de Eliashberg [12], el cual es una extensión más general de la teoría BCS. Además que esta teoría también describe la existencia de dos brechas de energía.

Las dos brechas de energía en la superficie de Fermi es otra de las peculiaridades del MgB_2 . En los otros superconductores convencionales la interacción electrón-fonón crea pares de Cooper que tienen una fuerza de apareamiento similar entre sí, distribuidos equitativamente sobre una brecha de energía en la superficie de Fermi. En el caso del MgB_2 el valor la fuerza de apareamiento depende del fonón que esté interaccionando con el electrón, lo cual lleva formar dos bandas de energía en vez de una. La brecha más energética, con un promedio de 6.8 meV, es la contribución principal responsable por la superconductividad; la segunda brecha es mucho más pequeña, en promedio es de 1.8 meV. En la Figura 3 se ilustra la superficie de Fermi del MgB_2 .

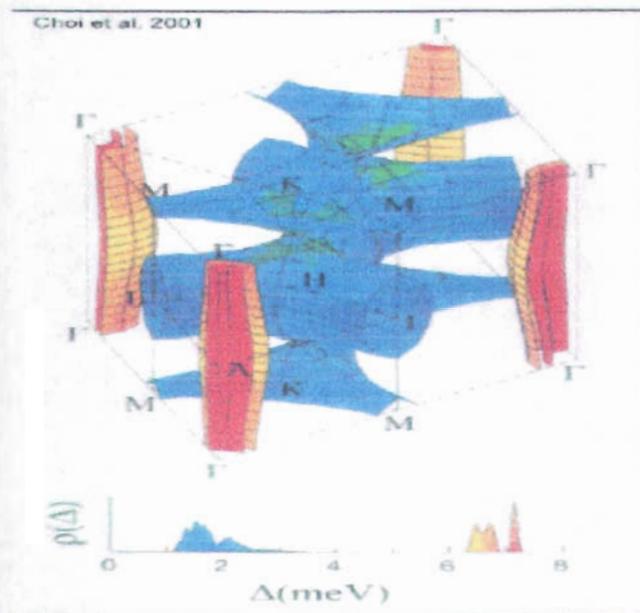


Figura 3. La superficie de Fermi consiste de dos brechas de energía. La brecha de color rojo y naranja, en forma de cilindro, es de 6.8 meV en promedio. La brecha azul con un poco de verde, en forma de túneles tejidos, es de 1.8 meV en promedio. En la gráfica inferior se observa el valor de la brecha de energía en acorde a su color.

2.5 Efectos de la presión sobre la propiedades estructurales y electrónicas del MgB₂

Después del descubrimiento de superconductividad en el MgB₂, los efectos de la presión sobre la T_c fue estudiada experimentalmente por cuatro grupos [13, 14,15 y16]. Tomaron medidas de resistividad y susceptibilidad magnética en función de la temperatura, con el cambio de presión. Se observó un decrecimiento de la T_c con el incremento de la presión. También se encontró que la superconductividad no se destruye con la aplicación de presión del orden de 32 GPa [11]. El valor para la dT_c / dP reportados varía de -0.3 a -2 K/GPa. Los experimentos donde han utilizado presión hidrostática, helio como medio, han obtenido valores para la dT_c / dP muy similares entre si, aproximadamente de -1.1 K/GPa.

La explicación de por qué un intervalo tan grande para los valores de la dT_c / dP fue respondida de manera distinta por distintos grupos de investigadores. Lorenz *et al.* [17] dijeron que la variación en los valores para la dT_c / dP resulta de las diferencias entre las muestras, ya que son éstas las que afectan la T_c inicial. Algo similar fue la conclusión de Loa *et al.* [18], que con mayor precisión atribuyeron las variaciones de la dT_c / dP a la no-estioquiometría en las muestras, que generan cambios en la estructura electrónica.

Posteriormente, Deemyad *et al.* [11] buscando responder a la misma interrogante hicieron un estudio comparativo, donde se analizaron los resultados de cada uno de los trabajos de presión hechos por distintos grupos. En este estudio se observó que las diferencias más drásticas que hay en la dT_c / dP son entre experimentos que usan un medio de presión hidrostático (helio) y los que no. Se hizo hincapié en que las diferencias en la dT_c / dP que hay dentro del conjunto de experimentos que utilizaron presión hidrostática eran de mucho menor magnitud. Con ello concluyeron que la diferencia en los valores para la dT_c / dP resultan primariamente de los efectos de esfuerzo cortante o de cizallamiento ocasionados por medios de presión no hidrostáticos, y no por las diferencias entre las muestras.

El primer estudio teórico sobre cómo afecta la presión a la superconductividad en el MgB₂ lo realizaron Loa *et al.* [19]. Calcularon el efecto de la presión sobre las

propiedades electrónicas y estructurales del MgB_2 con el método FPLAPW (por sus siglas en inglés, *full-potential linearized augmented-plane-wave*). Y con base en la teoría BCS, utilizaron la fórmula McMillan [20] para encontrar la dependencia $T_c(P)$. Se determinó que al aplicarle presión al MgB_2 se extiende el intervalo de energía, lo cual lleva a reducir la $N(E_F)$ linealmente, $dN(E_F) / dP = -0.31\% / \text{GPa}$. Con respecto a los cambios en la distribución de carga a alta presión se consideró que éstos son moderados, por lo que se mantienen las características principales de los enlaces en el MgB_2 . Se concluyó que el decrecimiento de la T_c bajo presión se debe a la combinación del incremento en la frecuencia de fonones y un decrecimiento en $N(E_F)$.

Siguiendo los pasos de Loa *et al.*, Chen *et al.* [21] estudió los efectos de la presión sobre las propiedades superconductoras del MgB_2 calculando el valor de cada uno de los parámetros que aparecen en la fórmula McMillan, tomando en cuenta la dependencia a la presión de estos parámetros. Con este modelo se logró reproducir el mismo valor de la dT_c / dP que se obtuvo en la mayoría de los experimentos a presión hidrostática, $\sim -1.1 \text{ K/GPa}$.

La sinterización es un método que solidifica un material que está en forma de polvo. Incrementa la adhesión entre las partículas mientras que se le aumenta la temperatura, sin derretir al material. En el caso del MgB_2 , se ha observado que el sinterizarlo a temperaturas de $800 \text{ }^\circ\text{C}$ realza las propiedades magnéticas y de transporte, debido a cambios microscópicos en la morfología de la superficie [22].

Lo que se hizo en este experimento fue elevar la temperatura de la muestra, mientras está bajo presión. Con esto se sinteriza la muestra a esa presión y, posteriormente, ya sin la presión aplicada, hacerle todas las mediciones. Nuestro objetivo es ver si al sinterizar el MgB_2 existen cambios en los parámetros de red a y c , y en la T_c . De observarse estos cambios y teniendo como marco los estudios de alta presión, buscamos las similitudes que tengan los primeros con los segundos.

3. Desarrollo Experimental

El material de MgB_2 que se utilizó para este trabajo fue polvo comercial marca Alfa Aesar. La preparación de las muestras para someterlas a altas presiones fue la siguiente. Se llenó una cápsula de oro con polvo de MgB_2 (1cm de longitud). Esta cápsula fue colocada en una celda de grafito (5 cm de longitud). Esta última a su vez fue embonada en una celda de vidrio, que se cubrió con una celda de sal, fabricada en nuestro laboratorio. A continuación esta configuración fue envuelta en lámina de plomo. En la base de la configuración final fue colocado un termopar para medir las temperaturas a las que se sometió la muestra en preparación. Por último, esta configuración fue colocada en la prensa marca Depths of the Earth Company, ver Figura 4. La presión se transmitió a través de un gato hidráulico conectado a los dos pistones de la prensa.

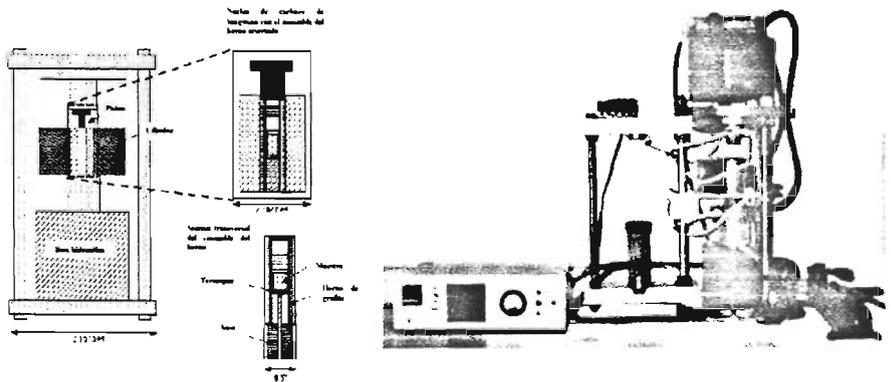


Figura 4a.(izquierda, vista lateral) Dispositivo experimental para la preparación de la muestra que será sujeta a alta presión y temperatura. **Figura 4b** (derecha) prensa y accesorios del equipo marca Depths of the Earth Company.

Las presiones que se trabajaron estuvieron dentro del intervalo de 0.5 a 2.5 GPa. Se seleccionaron 8 diferentes presiones de trabajo, que fueron: 0.5, 0.7, 1.0, 1.2, 1.5, 1.7, 2.0 y 2.5 GPa. En preparación, ya estando sometida a la presión deseada se le incrementó suavemente la temperatura, por medio de una fuente de voltaje (de unos 12 volts), hasta

alcanzar una temperatura de 800 °C. (a 900 °C se funde el MgB_2) durante 30 minutos, y después el sistema se enfrió lentamente hasta la temperatura ambiente.

La identificación de la fases cristalinas de las muestras fue llevada a cabo obteniendo difractogramas de rayos X; se usó un difractor marca Siemens D5000, utilizando radiación Cu-K_α y filtro de Ni. Las mediciones fueron hechas a temperatura y presión ambiente en pasos angulares de 0.02° , por 14 segundos en el intervalo 2θ : 10° a 110° . La fase cristalográfica fue identificada por comparación con los patrones de rayos X de la base de datos JCPDS. Los parámetros cristalográficos fueron refinados utilizando el programa MAUD.

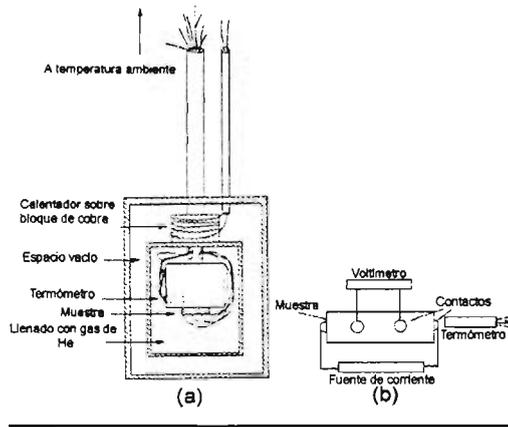


Figura 5. Diseño típico para a) mediciones de resistencia eléctrica en un refrigerador de helio y b) mediciones por la técnica de cuatro puntas.

La temperatura de transición superconductor fue determinada en un refrigerador de helio de ciclo cerrado por mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura. La técnica usada fue la de cuatro puntas en el intervalo de temperatura de 14 K a 250 K. La propiedad para determinar la superconductividad fue la temperatura crítica (T_c), a través de mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura. Un diseño típico para la medición de la resistencia eléctrica dentro de un refrigerador de helio de ciclo cerrado se muestra en la Figura 5 a.

La muestra es colocada sobre una barra de cobre, muy cerca de un sensor de temperatura (diodo) y una bobina calefactora (Figura 5 b). El uso de pequeños refrigeradores de helio de ciclo cerrado, para mantener y controlar la temperatura en la

muestra es hoy en día una técnica muy socorrida. A la hora de tomar las mediciones el proceso de enfriado duraba más o menos una hora y media, mientras que el proceso de calentamiento duraba aproximadamente seis horas, lo cual hacía más precisa la gráfica; por ello decidimos trabajar con esta última para cada muestra.

En este trabajo se utilizó la técnica de cuatro puntas, en ésta se utilizan cuatro alambres independientes; dos para suministrar la corriente y dos para medir el voltaje. La ventaja de esta técnica respecto a la de dos puntas es que se evita la medición de resistencias eléctricas que provienen de los alambres y de la resistencia de contacto entre los alambres y la muestra. Para mediciones dc, la fuente de corriente deberá ser capaz de ofrecer corrientes del orden de 0.1 a 10 mA. La medición de $1\mu\text{V}$ de voltaje con una precisión del 1% requerirá de cuidado para asegurar que el ruido sea reducido. Para reducir el ruido en las mediciones de voltaje, el cableado al crióstato necesitará ser ajustado en longitud y tamaño, estar blindado y soldado para evitar gradientes térmicos. El sistema criogénico utilizado para hacer mediciones de R vs. T fue un crióstato para caracterización de superconductores marca APD Cryogenics cuyo intervalo de temperatura es de 300 K a 12 K. En todas las mediciones se utilizó una corriente de 10 mA, los contactos eléctricos se hicieron con pintura de plata y el sensor de temperatura utilizado fue un diodo de arseniuro de galio.

4. Resultados Experimentales y Discusión

4.1 Patrones de difracción de rayos X e identificación de fases.

En este capítulo cuando me refiera a una muestra, con el fin de diferenciarla de las otras, voy a identificarla por la presión que se le sometió al prepararlas. De esta manera, por ejemplo, cuando diga la muestra de 1.5 GPa estoy refiriéndome a la muestra que fue preparada a 1.5 GPa. La Figura 6 muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras de MgB_2 sometidas, en su preparación, a diferentes presiones. Se observa que todos presentan los picos asociados a la fase del MgB_2 . Los picos característicos de MgB_2 son 15, dentro del intervalo de 10 a 110 grados. Estos se localizan a 2θ : 25.24, 33.49, 42.47, 51.85, 60.00, 63.20, 66.09, 70.42, 76.19, 82.07, 83.21, 91.56, 92.80, 99.50, 105.07°. Para el difractograma correspondiente a la muestra de 1.7 GPa se observa, a $2\theta =$

37°, un pico de poca intensidad que corresponde a oro, seguramente debido a la capsula en que fue colocado. Para el difractograma correspondiente a la muestra de 2.0 GPa se observa, a $2\theta = 39^\circ$, un pico debido al compuesto MgB_4 . En los difractogramas de las muestras restantes no se observan picos debido a impurezas.

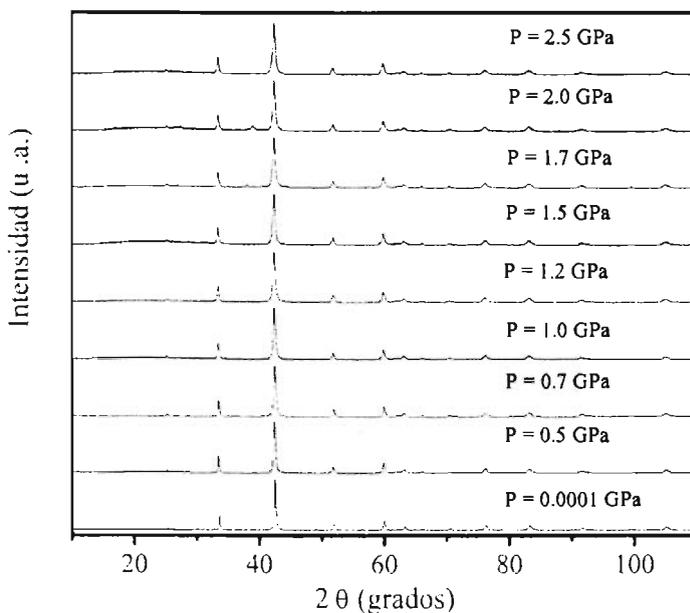


Figura 6. Patrones de difracción de rayos X de las diferentes muestras del MgB_2 , en función de la presión de preparación de las muestras.

4.2 Parámetros de red

Analizando la Tabla I y la Figura XX, se observan cambios en el valor de los parámetros. Si se comparan los valores de los parámetros de red, a y c , de la primer muestra (que no fue sometida a alta presión) con los de la muestra que se sometió a mayor presión (2.5 GPa) se puede observar una disminución de ésta última con respecto a la primera. Además que, tomando en cuenta todas las muestras, el volumen de la celda unitaria de la primer muestra es el más grande, mientras que el volumen de la que fue

sometida a 2.5 GPa es el más pequeño. Estos dos hechos dan la impresión de que los parámetros disminuyen conforme aumenta la presión con la que se prepara la muestra.

Sin embargo, si se compara una muestra con la que le antecede y la que le precede, en magnitud de la presión, no necesariamente se observa que los parámetros disminuyen conforme aumenta la presión. Más aún, hay muestras, como por ejemplo la de 0.5 GPa, donde uno de los parámetros de red cambia drásticamente mientras que el otro no. O sea que no se observa que exista una relación entre el cambio de un parámetro y el cambio del otro parámetro, dentro de una misma muestra.

Para tener una visión clara del comportamiento de los parámetros de red, analizamos el cociente de los parámetros de red c/a (ver tabla 1). Como puede observarse, el cociente no disminuye monótonicamente, es decir los parámetros de red no disminuyen en la misma porción. Respecto a la muestra a presión atmosférica, el cociente c/a en la muestra preparada a 0.5 GPa aumenta debido a que el parámetro de red a disminuye más que el correspondiente parámetro c ; para 0.7 GPa el cociente c/a es igual que el de la muestra a presión atmosférica, sin embargo, esto se debe a que el parámetro a aumenta.

Debido a que el volumen de la celda unitaria se calcula con los valores de a y c , se observa algo similar a los parámetros de red. Por ejemplo, c de la muestra de 2.0 GPa es relativamente grande lo cual hace que el volumen de la celda unitaria también lo sea, aunque a no lo sea.

Con respecto a las muestras que en la difracción de rayos X se observaron impurezas (las de 1.7 y 2.0 GPa) no se puede decir de que manera, si es que hubo alguna, las impurezas afectaron los valores de los parámetros de red. Como se mencionó anteriormente, la muestra de 2.0 GPa presentó impurezas de MgB_2 , y el valor del parámetro c es relativamente grande al igual que sus incertidumbres; sin embargo, algo similar se observa con a de la muestra de 0.5 GPa y en ésta no se observó ninguna impureza.

Presión (kbar)	0.001	5	7	10	12	15	17	20	25
a(Å)	3.0845(1)	3.0826(1)	3.0834(2)	3.0837(1)	3.0838(1)	3.0829(1)	3.0831(1)	3.0827(2)	3.0824(1)
c(Å)	3.5217(1)	3.5213(1)	3.5203(2)	3.5216(1)	3.5202(2)	3.5203(3)	3.5195(3)	3.5215(4)	3.5203(3)
V(Å ³)	29.020(3)	28.980(3)	28.980(2)	29.000(3)	28.990(4)	28.980(3)	28.970(3)	28.980(3)	28.960(4)

Tabla 1. Parámetros estructurales de MgB₂ en función de la presión Grupo espacial: P6/mmmm (# 191). Posiciones atómicas: Nb: 1a (0, 0, 0); B: 2d(1/3, 2/3, 1/2). Los números entre () indican la desviación estándar y afecta a la última cifra decimal.

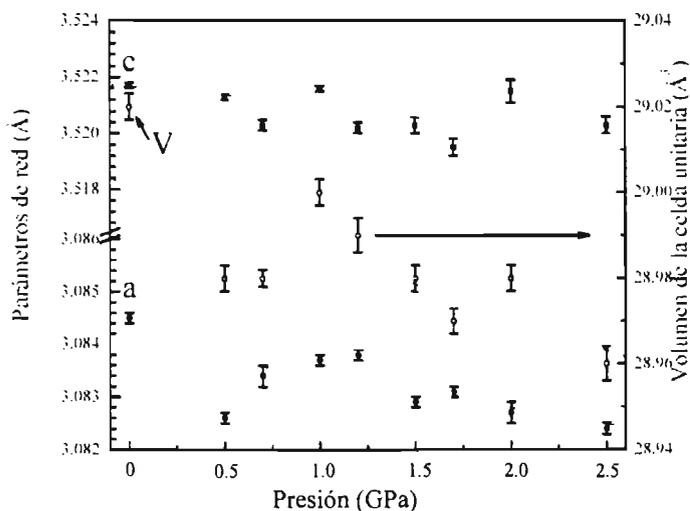


Figura 7. Parámetros de red y volumen de la celda unitaria para MgB₂, en función de la presión de preparación de las muestras.

4.3 Medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura

Ninguna de las muestras alcanzó una T_c de 39 K, la mayor fue de 37.78 K para la muestra de 1.7 GPa, lo cual muestra que la calidad de las muestras no era buena. La relación que se observó entre las medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura y la presión con la que se preparó la muestra fue de sinterizado, y no de cambios en la estructura. La Tabla 2 nos muestra que las presiones menores a 1.0 GPa no comprimieron lo suficiente el material. Es por eso que se midió una resistencia tan alta a

240 K para las muestras de 0.0001, 0.5 y 0.7 GPa (4.972, 3.283, 1.346 Ω , respectivamente, además que estas resistencias disminuyen conforme la presión aumenta), comparada a la que se midió en las otras muestras. En la Figura 8 se observa que la caída de resistencia en la muestra de 0.7 GPa es más rápida que en la de 0.5, lo cual también puede deberse a que el primero está más sinterizado que el segundo

En las muestras que sí se logró la superconductividad, 1.0, 1.2, 1.5, 1.7, 2.0 y 2.5 GPa, la T_c variaba de una muestra a la otra. En este caso, como en el de las muestras de menor presión, el valor de la T_c es inversamente proporcional a la resistencia que se midió a 240 K, como se muestra en la Tabla XX. Sin embargo, la diferencia de resistencia a 240 K en estas muestras no parece estar relacionada a presión con la que se hicieron. También cabe mencionar que las diferencias en los valores de la resistencia son menores en el grupo de muestras que sí logró superconductividad, que en el que no se logró.

La variación de los valores de las T_c 's que se obtuvieron no parecen estar relacionadas ni con los parámetros de red ni con las impurezas. Para las muestras con impurezas el valor de la T_c estaba entre los más altos. Y en el caso de la muestra de 2.5 GPa, que tenía los valores de a y c más pequeños, su T_c era mayor que el las muestras de 1.2 y 1.5 GPa.

Presión	0.001	5	7	10	12	15	17	20	25
(kbar)									
T_c (K)	NO	NO	NO	37.133(5)	34.671(5)	31.928(5)	37.784(5)	37.144(5)	36.425(5)
Res.(Ω)	4.972(5)	3.283(5)	1.346(5)	0.007(5)	0.066(5)	0.141(5)	0.003(5)	0.007(5)	0.011(5)

Tabla 2. Comparación entre T_c y Resistencia a 240 K. Para las muestras 0.5 y 0.7 GPa, que no lograron volverse superconductoras, la caída de la resistencia se dio a los 33.633 y 34.567 K, respectivamente.

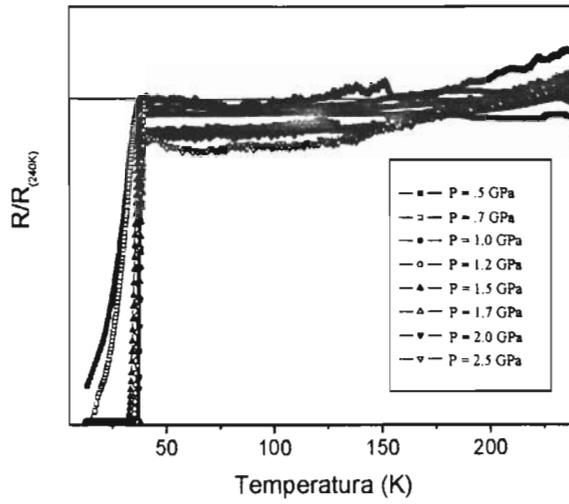


Figura 4. Variación del valor de la Tc en función de la presión aplicada

5. Conclusiones

1. En general se observa una disminución en los parámetros de red a y c y en el volumen de la celda unitaria. Sin embargo, los cambios son tan dispersos que no es posible hablar de una tasa de cambio. Al asociar las muestras en las que se encontraron impurezas con sus respectivos valores de a y c , no se encontró que la primera afectara el valor de los parámetros. En algunas muestras a disminuía más que c y en otros casos sucedía lo contrario; o sea que no se observó que los parámetros se redujeran de manera isotrópica o anisotrópica.
2. A las muestras que se hicieron a menos de 1.0 GPa no se les pudo medir la superconductividad, debido a que no estaban suficientemente sinterizadas. Este problema se puede evitar si en vez de medir la resistencia en función de la temperatura se mide la susceptibilidad magnética, que es otro procedimiento para encontrar la T_c de un superconductor donde no se necesita de una muestra bien sinterizada.
3. En las muestras que sí se pudo medir superconductividad el valor de la T_c estuvo arriba de los 30 K sin llegar en ningún caso a los 39 K. El que no se haya alcanzado los 39 K no se debe al sinterizado, es probable que tenga que ver con la calidad de las muestras.
4. En todas las muestras, sin excepción, se encontró que la T_c dependía de la cantidad de resistencia que se medía a 240 K. Sin embargo, el valor de la resistencia de las muestras de 0.0001, 0.5 y 0.7 GPa es mucho más grande que el de las otras muestras. Y además entre menor es la presión mayor es la resistencia; en el caso de las otras muestras tal orden no existe.
5. A pesar de que tanto en los parámetros de red como en la T_c se observaron cambios en los valores. No fue posible relacionar los distintos valores de a y c con los valores de T_c . Lo cual sí sucede cuando se hacen experimentos a alta presión.

6. Bibliografía

1. J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature* 410 (2001) 63.
2. R. M. Swift, D. White, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 3641.
3. S. L. Bud'ko, G. Lapertot, C. Petrovic, C. E. Cunningham, N. Anderson, P. C. Canfield, *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 1877.
4. J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer. *Phys. Rev.* 108 (1957) 1175.
5. P. C. Canfield, Bud'ko Sergey. *Scientific American.* 292 (2005) 80.
6. A.L. Ivanovskii, *Phys. Solid State.* 45 (2003) 1829.
7. R. Núñez, A. Reyes, *Rev. Mex. Fis.* 48 (2002) 391.
8. J.D. Jorgensen, D.G. Hinks, S. Short. *Phys. Rev. B* 63 (2001) 224522.
9. H.J. Choi, D. Roundy, H. Sun, M.L. Cohen, S.G. Louie. *Phys. Rev. B* 66 (2002) 020513.
10. H. J. Choi, D. Roundy, H. Sun, M.L. Cohen, and S.G. Louie, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 020513; *ibid.*, *Nature* 418 (2002) 758.
11. S. Deemyad, T. Tomita, J. J. Hamlin, B. R. Beckett, J.S. Schilling, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, S. Lee, S. Tajima. *Physica C* 385 (2003) 105.
12. G. M. Eliashberg. *Sov. Phys. JETP* 11 (1960) 696.
13. M. Monteverde, M. Núñez-Regueiro, N. Rogado, K. A. Regan, M. A. Hayward, T. He, S. M. Loureiro, R.J. Cava, *Science* 292 (2001) 75.
14. B. Lorenz, R.L. Meng, C.W. Chu, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 012507.
15. E. Saito, T. Taknenobu, T. Ito, Y. Iwasa, K. Prassides, T. Arima, *J. Phys. Condens. Matter* 13 (2001) L267.
16. T. Tomita, J.J. Hamlin, J.S. Schilling, D.G. Hinks, J.D. Jorgensen, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 092505.
17. B. Lorenz, R.L. Meng, C.W. Chu, *arXiv: cond-mat/0104303* (2001).
18. I. Loa, K. Kunk, K. Syassen. *Phys. Rev. B.* 66 (2002) 134101.
19. I. Loa, K. Syassen. *Solid State Commun.* 118 (2001) 279.
20. W. L. McMillan. *Phys. Rev.* 167 (1968) 331.
21. X.J. Chen, H. Zhang, H.-U. Habermeier, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 144514.
22. C. U. Jung, M. Park, W. N. Kang, M. Kim, K. H. Kim, S. Lee. *Physica C* 353 (2001) 162.