



**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES  
MAGNÉTICAS EN LOS CARBUROS TERNARIOS  
INTERMETÁLICOS  $RNiC_{2-x}Pn_x$  con  $R=La, Y$  y  $Pn=N, Sb$**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**MAESTRO EN CIENCIA  
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA:**

**Fis. ORLANDO CIGARROA VELÁZQUEZ**

**Tutor: Dr. Roberto Escudero Derat**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

Con cariño dedico este libro  
a mis padres y hermanas.

Agradezco profundamente a:

Mis padres Orlando y Aurora y a mis hermanas Iliana y Gissel por su apoyo incondicional, su paciencia y amor.

Al Dr. Roberto Escudero Derat por la supervisión de este proyecto, así como de otros trabajos y en general por su grande labor como tutor durante mi estancia de maestría en el Instituto de Investigaciones de Materiales.

A los integrantes de mi comité tutor, Dr. Francisco Morales Leal y Dr. Gustavo Tavizón Alvarado, por sus consejos y aportaciones a este proyecto así como a mi formación profesional a nivel posgrado.

Al jurado integrado por: Dr. Ariel Alberto Valladares Clemente, Dr. Lauro Bucio Galindo, Dr. Raúl Valenzuela Monjarás, y Dr. Fidel Reyes Carmona.

A cuerpo técnico del laboratorio de difracción de RX, SEM, EDS, RMN, IR, y XPS por la asesoría y ayuda desinteresada hacia la realización de esta investigación.

A Alejandra Torres por su amor y compañía, a mis amigos y compañeros del laboratorio. A todas las personas que de alguna manera contribuyeron al éxito de mi primer proyecto formal de investigación.

# Índice general

<b>Resumen</b>	<b>VII</b>
<b>Summary</b>	<b>VIII</b>
<b>1. Fundamentación</b>	<b>1</b>
1.1. Planteamiento del Problema . . . . .	1
1.2. Estudios iniciales e Hipótesis . . . . .	1
1.3. Objetivos . . . . .	2
1.4. Justificación . . . . .	3
<b>Bibliografía</b>	<b>4</b>
<b>2. Marco Teórico</b>	<b>5</b>
2.1. Aspectos Teóricos . . . . .	6
2.2. Hamiltoniano BCS . . . . .	7
2.3. Brecha Superconductoras . . . . .	8
2.4. Simetría de inversión temporal . . . . .	9
2.4.1. CePt <sub>3</sub> Si, UIr, CeRhSi <sub>3</sub> , CeIrSi <sub>3</sub> , Li <sub>2</sub> Pd <sub>3</sub> B y Sr <sub>2</sub> RuO . . . . .	10
2.5. La familia RNiC <sub>2</sub> (R= Lantánido, Y) . . . . .	11
2.5.1. ANiC <sub>2</sub> con A= Dy, Ho, Er, Ce, Pr Nd, Sm . . . . .	12
2.5.2. LaNiC <sub>2</sub> . . . . .	13
2.5.3. R <sub>1-x</sub> Th <sub>x</sub> NiC <sub>2</sub> , con R=La, Y . . . . .	14
2.6. Nitrogenación en metales y su efecto en la superconductividad . . . . .	17
2.6.1. La <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> B <sub>2</sub> N <sub>3</sub> . . . . .	17
2.6.2. LaNiC <sub>2-x</sub> N <sub>δ</sub> . . . . .	19
2.7. Sistemas binarios y ternarios con lantánidos y antimonio . . . . .	19
2.7.1. Antimoniuros binarios . . . . .	20
2.7.2. Antimoniuros ternarios: LnTmSb <sub>2</sub> . . . . .	20
<b>Bibliografía</b>	<b>22</b>

<b>3. Metalurgia de carburos ternarios intermetálicos <math>RNiC_{2-x}Pn_x</math> con <math>R = La, Y</math> y <math>Pn = N, Sb</math>.</b>	<b>25</b>
3.1. Aspectos metalúrgicos en la formación de $RNiC_{2-x}Pn_x$ . . . . .	27
3.1.1. Método de fundido . . . . .	28
3.1.2. Síntesis de $RNiC_{2-x}N_\delta$ con $R = La, Y$ . . . . .	29
3.1.3. Síntesis de $RNiC_{2-x}Sb_x$ con $R = La, Y$ . . . . .	34
3.2. Caracterización estructural . . . . .	35
3.2.1. Difracción de rayos X en $RNiC_{2-x}N_\delta$ con $R=La, Y$ . . . . .	38
3.2.2. Difracción de rayos X en $RNiC_{2-x}Sb_x$ con $R= La, Y$ . . . . .	40
<b>Bibliografía</b>	<b>42</b>
<b>4. Propiedades magnéticas de <math>RNiC_{2-x}Pn_x</math> con <math>R = La, Y</math>, y <math>Pn = N, Sb</math>.</b>	<b>43</b>
4.1. Mediciones magnéticas de $RNiC_{2-x}N_\delta$ con $R = La, Y$ . . . . .	45
4.2. Mediciones magnéticas de $RNiC_{2-x}Sb_x$ con $R = La, Y$ . . . . .	55
4.3. Discusión . . . . .	62
4.3.1. Caracterización estructural . . . . .	62
4.3.2. Caracterización magnética . . . . .	64
<b>Bibliografía</b>	<b>67</b>
<b>5. Conclusiones</b>	<b>68</b>
<b>I Difractogramas completos de <math>RNiC_{2-x}Pn_x</math> con <math>R = La, Y</math> y <math>Pn = N, Sb</math></b>	<b>70</b>
<b>II Mediciones completas de M vs H de <math>RNiC_{2-x}Pn_x</math> con <math>R = La, Y</math> y <math>Pn = N, Sb</math></b>	<b>76</b>
<b>III M vs T de <math>LaNiC_{2-x}Sb_x</math>.</b>	<b>83</b>

# Índice de figuras

2.1.	Representación gráfica de la distorsión de la red que provoca la atracción entre dos electrones. . . . .	7
2.2.	La estructura cristalina de $\text{LaNiC}_2$ . Las esferas rojas grandes son átomos de La, en tamaño mediano esferas azules son átomos de Ni y las esferas pequeñas negras son átomos de C. . . . .	12
2.3.	Susceptibilidad magnética de $\text{LaNiC}_2$ de 2 a 20 K con $H=100$ Oe [34]. La grafica interior muestra la susceptibilidad cerca de la transición superconductora. . . . .	14
2.4.	Izquierda: la dependencia con la temperatura de la velocidad de relajación electrónica para $\text{LaNiC}_2$ a campo cero, lo que muestra claramente los campos que aparecen espontáneamente en $T_c$ 2.7 K (línea punteada). A la derecha: dependencia con la temperatura de $\lambda$ para un campo aplicado de 5 mT, en la que se observa una dependencia de la temperatura plana. Las líneas rojas son guías[35]. . . . .	15
2.5.	Espectros de campo cero para $\text{LaNiC}_2$ [35]. Los símbolos azules son los datos recogidos en 54 mK, y los símbolos rojos son los datos recogidos en el 3,0 K. Las líneas son un ajuste por mínimos cuadrados a los datos. . . . .	15
2.6.	Comportamiento magnético de la serie $(\text{La}, \text{Y})_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$ [37], [28] para diferentes valores de $x$ . (a) $\chi$ vs $T$ con $H = 10$ Oe de $\text{La}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$ y $x = 0 - 0.4$ . (b) $\chi$ vs $T$ con $H = 10$ Oe de $\text{La}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$ y $x = 0.5 - 0.8$ . (c) $T_c$ vs contenido de Th en $\text{LaNiC}_2$ . (d) $\chi$ vs $T$ con $H = 10$ Oe de $\text{Y}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$ y $x = 0 - 0.5$ . . . . .	16
2.7.	Representación de la estructura $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ (izquierda) y su comparación con microscopía electrónica de alta resolución (derecha). . . . .	18
2.8.	Magnetización (shielding y meissner) como función a la temperatura [43] de a) $\text{LaNiC}_2$ , b) $\text{LaNiC}_{1.9}$ y c) $\text{LaNiC}_{1.9}\text{N}_\delta$ . . . . .	20
3.1.	Técnica del escudo. En la primera etapa (arriba) se combinan los trozos del metal fundente (a) para formar la placa protectora (b). En la segunda etapa (abajo) esta placa es colocada encima de la pastilla y es derretida bajo el arco eléctrico, protegiendo los reactivos volátiles . . .	28
3.2.	Perdida de masa con respecto a la concentración de carbono en la serie $\text{LaNiC}_{2-x}\text{N}_\delta$ . . . . .	31
3.3.	Perdida de masa con respecto a la concentración de carbono en la serie $\text{YNiC}_{2-x}\text{N}_\delta$ . . . . .	31

3.4.	Comportamiento en TGA de muestras de 10 mg de $LaNiC_2$ nitrogenado (a) y sin nitrogenar (b) tomadas de sus centros y superficies. . . . .	33
3.5.	Comportamiento de $LaNiC_2$ nitrogenado previamente en horno de arco sometida en dos ocasiones a TGA. . . . .	34
3.6.	Muestras finales de $LaNiC_{1.9}Sb_{0.1}$ (a) y $YNiC_{1.9}Sb_{0.1}$ (b). . . . .	36
3.7.	Pérdida de masa con respecto a la concentración de Sb en la serie $LaNiC_{2-x}Sb_x$ con $x = 0.02$ a $0.1$ . . . . .	36
3.8.	Pérdida de masa con respecto a la concentración de Sb en la serie $YNiC_{2-x}Sb_x$ con $x = 0.02$ a $0.1$ . . . . .	37
3.9.	Patrones de difracción en rayos X para $LaNiC_{2-x}N_\delta$ con $x=0, 0.1, 0.3, 0.4$ . Los asteriscos marcan impurezas de $La_2Ni_5C_3$ y grafito 2H. . . . .	39
3.10.	Patrones de difracción en rayos X para $YNiC_{2-x}N_\delta$ con $x=0, 0.1, 0.3, 0.4$ . Los asteriscos marcan impurezas de $YN$ y grafito 2H. . . . .	39
3.11.	Patrones de difracción en rayos X para $LaNiC_{2-x}Sb_x$ con $x = 0$ a $0.10$ . Los asteriscos marcan impurezas de $LaSb$ y grafito. . . . .	41
3.12.	Patrones de difracción en rayos X para $YNiC_{2-x}Sb_x$ con $x = 0$ a $0.10$ . Los asteriscos marcan impurezas de $YSb$ y grafito. . . . .	41
4.1.	Método de medición para $T_{on}$ y $T_{mid}$ de las gráficas de $\chi(T)$ . . . . .	44
4.2.	Método de medición para $H_{c1}$ (a) y $H_{c2}$ (b) de las gráficas de $M(H)$ . . . . .	44
4.3.	Susceptibilidad $\chi(T)$ (blindaje y Meissner) para la serie $LaNiC_{2-x}N_\delta$ . . . . .	46
4.4.	Comportamiento de las temperaturas de transición al inicio y a la mitad para la serie $LaNiC_{1.6}N_\delta$ . . . . .	47
4.5.	Gráfica de $M(H)$ a $T = 2, 3, \text{ y } 4$ K de $LaNiC_{1.6}N_\delta$ . . . . .	48
4.6.	Valores obtenidos para $H_{c1}$ y ajuste con la ecuación 4.1 para $LaNiC_{1.6}N_\delta$ . . . . .	50
4.7.	Valores obtenidos para $H_{c2}$ y ajuste con la ecuación 4.2 para $LaNiC_{1.6}N_\delta$ . . . . .	50
4.8.	Susceptibilidad magnética $\chi(T)$ para la serie $YNiC_{2-x}N_\delta$ . . . . .	51
4.9.	Cantidad de material superconductor calculado para la serie $YNiC_{2-x}N_\delta$ con $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ . . . . .	52
4.10.	Magnetización ( $M(H)$ ) a $2, 3, \text{ y } 4$ K para $YNiC_{1.6}N_\delta$ . . . . .	52
4.11.	Valores obtenidos para $H_{c1}$ y ajuste con la ecuación 4.1 para $YNiC_{1.6}N_\delta$ . . . . .	54
4.12.	Valores obtenidos para $H_{c2}$ y ajuste con la ecuación 4.2 para $YNiC_{1.6}N_\delta$ . . . . .	54
4.13.	Susceptibilidad magnética $\chi(T)$ (blindaje) como función de la temperatura para la serie $LaNiC_{2-x}Sb_x$ . . . . .	55
4.14.	Comportamiento de las temperaturas de transición al inicio y a la mitad para la serie $LaNiC_{1.9}Sb_{0.1}$ . . . . .	56
4.15.	Magnetización $M(H)$ a $2, 3, \text{ y } 4$ K para $LaNiC_{1.9}Sb_{0.1}$ . . . . .	58
4.16.	Valores obtenidos para $H_{c1}$ y ajuste con la ecuación 4.1 para $LaNiC_{1.9}Sb_{0.1}$ . . . . .	59
4.17.	Valores obtenidos para $H_{c2}$ y ajuste con la ecuación 4.2 para $LaNiC_{1.9}Sb_{0.1}$ . . . . .	59
4.18.	Susceptibilidad magnética $\chi(T)$ de la serie $YNiC_{2-x}Sb_x$ . . . . .	60
4.19.	Gráfica de la cantidad de material superconductor con respecto a la concentración de antimonio para la serie $YNiC_{2-x}Sb_x$ . . . . .	61
4.20.	Magnetización respecto al campo aplicado para $YNiC_{1.96}Sb_{0.04}$ a diferentes temperaturas . . . . .	62
4.21.	Distancia del enlace C-C (izquierda), y volúmen de celda (derecha), para $RNiC_2$ con $R = Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, \text{ y } Tm$ [11]. . . . .	64



4.22. Estructura de $\text{LaNiC}_2$ Los átomos rojos son de lantano, los azules de níquel y los negros de carbono. Los enlaces La-C se dividen en dos enlaces largos (2.806 Å) y dos enlaces cortos (2.734 Å). El par de carbonos encerrados en rectángulo comparten un enlace covalente (enlace C-C)	65
5.1. Análisis por rayos X de la serie completa de $\text{LaNiC}_{2-x}\text{N}_\delta$ con valores para $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ . Las impurezas de $\text{La}_2\text{Ni}_5\text{C}_3$ son marcadas con asteriscos y de grafito con una cruz. . . . .	72
5.2. Análisis por rayos X de la serie completa de $\text{YNiC}_{2-x}\text{N}_\delta$ con valores para $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ . Las impurezas de YN y grafito son marcadas con asteriscos. . . . .	73
5.3. Análisis por rayos X de la serie completa de $\text{LaNiC}_{2-x}\text{Sb}_x$ con valores para $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$ . Las impurezas de LaSb y grafito son marcadas con asteriscos. . . . .	74
5.4. Análisis por rayos X de la serie completa de $\text{YNiC}_{2-x}\text{Sb}_x$ con valores para $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$ . Las impurezas de YSb y grafito son marcadas con asteriscos. . . . .	75
5.5. Magnetización como función del campo aplicado a $T = 1.7, 2, 2.5, 3, 3.5, 4$ K para la muestra $\text{LaNiC}_{1.6}\text{N}_\delta$ . . . . .	78
5.6. Magnetización como función del campo aplicado a $T = 1.7, 2, 2.5, 3, 3.5, 4$ K para la muestra $\text{YNiC}_{1.6}\text{N}_\delta$ . . . . .	79
5.7. Magnetización como función del campo aplicado a $T = 2, 2.25, 2.5, 3$ K para la muestra $\text{LaNiC}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}$ . . . . .	80
5.8. Magnetización como función del campo aplicado a $T = 3.5, 4, 4.5, 10$ K para la muestra $\text{LaNiC}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}$ . . . . .	81
5.9. Magnetización como función del campo aplicado a $T = 1.7, 2, 2.5, 3, 3.5$ K para la muestra $\text{YNiC}_{1.96}\text{Sb}_{0.04}$ . . . . .	82
5.10. Susceptibilidad magnética $\chi(T)$ normalizada (blindaje) como función de la temperatura para la serie $\text{LaNiC}_{2-x}\text{Sb}_x$ . . . . .	84
5.11. Susceptibilidad magnética (Meissner) como función de la temperatura para la serie $\text{LaNiC}_{2-x}\text{Sb}_x$ . . . . .	85

# Índice de tablas

2.1. Parametros de red, temperatura de Neel/crítica de ordenamiento magnético en miembros de la familia $RNiC_2$ con $R=Ce, Pr, Nd, Sm, Dy, Ho, Er$ .	13
2.2. Tipo de estructura y orden magnético, temperatura de Curie y momento magnético en $RNiSb_2$ con $R=Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ .	21
3.1. Medidas en peso de los reactivos iniciales, compuestos resultantes y porcentajes de pérdida total de masa para la serie	30
3.2. Medidas en peso de los reactivos iniciales, compuestos resultantes y porcentajes de perdida total de masa para la serie	35
4.1. Valores de las temperaturas críticas al inicio y a la mitad de la transición superconductor para la serie $LaNiC_{2-x}N_x$	48
4.2. Valores obtenidos de $H_{c1}$ y $H_{c2}$ para $LaNiC_{1.6}N_\delta$ a diferentes temperaturas.	48
4.3. Porcentaje de material superconductor respecto a la deficiencia de carbono en la serie $YNiC_{2-x}N_\delta$ .	51
4.4. Valores obtenidos de $H_{c1}$ y $H_{c2}$ para $YNiC_{1.6}N_\delta$ a diferentes temperaturas.	53
4.5. Valores de las temperaturas críticas al inicio y a la mitad de la transición superconductor para la serie $LaNiC_{2-x}Sb_x$ .	56
4.6. Valores obtenidos de $H_{c1}$ y $H_{c2}$ para $LaNiC_{1.6}Sb_x$ a diferentes temperaturas.	57
4.7. Cantidad de material superconductor respecto al contenido de antimonio en la serie $YNiC_{2-x}Sb_x$ .	60

# Resumen

En esta tesis se presenta el estudio sistemático que involucra la síntesis, caracterización estructural y propiedades magnéticas de una serie de nuevos compuestos denominados carburos ternarios intermetálicos nitrogenados y antimoniados. Los materiales de estudio son aleaciones intermetálicas policristalinas que incluyen metales de transición 3d y 4f con la composición química  $RNiC_{2-x}Pn_x$  con  $R = La, Y$  y  $Pn = N, Sb$ . El método de preparación consistió en la fusión y homogenización de reactivos de alta pureza (99.999 %) utilizando una nueva variante de la técnica de fundido en horno de arco eléctrico, donde por medio de la colocación en forma de escudo de los productos, se logró mezclarlos dentro de una atmosfera de argón para los compuestos con antimonio y una mezcla de atmosferas de argón y nitrógeno en los compuestos nitrogenados.

El estudio estructural consistió en análisis cualitativo por medio de rayos X mientras que el estudio magnético involucra medidas de susceptibilidad magnética como función de la temperatura y del campo magnético aplicado. Los resultados más relevantes incluyen la síntesis exitosa de la nueva serie de compuestos  $YNiC_{2-x}N_\delta$ ,  $LaNiC_{2-x}Sb_x$  y  $YNiC_{2-x}Sb_x$  que presentan superconductividad en  $T_c = 3.6$  K,  $T_c = 2.7$  a  $4.1$  K y  $T_c = 3.9$  K respectivamente. También se reporta la aparición de un ordenamiento magnético coexistente con el estado superconductor en tres de los cuatro sistemas estudiados. Finalmente se estudia de manera cualitativa las posibles causas del fenómeno encontrado.

# Summary

In this work we present a systematic study related with the synthesis, structural characterization and magnetic properties of the new compound series named ternary intermetallic carbides nitrogenated and antimonated. Studied compounds are polycrystalline intermetallic alloys with 3d and 4f transition metals and chemical composition  $\text{RNiC}_{2-x}\text{Pn}_x$  with  $\text{R}=\text{La}, \text{Y}$  and  $\text{Pn}=\text{N}, \text{Sb}$ . Synthesis method consisted of melting and homogenization of high purity starting materials (99.999 %) using a new variant of standard arc melting process, where materials were fused in argon atmosphere (for antimonated) and a mixture of argon and nitrogen atmosphere (for nitrogenated) with success.

Structural characterization consisted on XR powder diffraction method meanwhile magnetic analysis involves susceptibility as a function of temperature and external applied magnetic field. Superconducting properties are founded on  $\text{LaNiC}_{2-x}\text{N}_\delta$  ( $T_c=4.1$  K),  $\text{YNiC}_{2-x}\text{N}_\delta$  ( $T_c=3.6$  K),  $\text{LaNiC}_{2-x}\text{Sb}_x$  ( $T_c=4.1$  K) and  $\text{YNiC}_{2-x}\text{Sb}_x$  ( $T_c=3.9$  K). Also a magnetic ordering in coexistence with magnetism is reported in three of fourth analyzed systems.

# Capítulo 1

## Fundamentación

### 1.1. Planteamiento del Problema

Desde el descubrimiento de superconductividad en uno de los miembros de la familia  $RNiC_2$  en 1996 [1] con  $R=La$ , se han realizado extensos estudios acerca del mecanismo que la origina, así también sobre el comportamiento magnético de estos compuestos debido a la sustitución de elementos en diferentes sitios de su celda cristalina. El carácter no centrosimétrico presente en esta familia de compuestos produce propiedades magnéticas no convencionales en algunos de ellos como por ejemplo; ruptura de simetría inversa y temporal [2], superconductividad reentrante [3] y efectos contrarios a la presión aplicada en la temperatura crítica superconductor [4]. Recientemente, K.J. Syu *et al.* reportaron un incremento en la temperatura crítica de  $LaNiC_{2-x}$  en muestras sintetizadas bajo atmosfera de  $N_2$  [5]. De acuerdo con Fujimoto *et al.* [6], estos resultados indican un posible mecanismo mixto de simetrías  $s$  y  $d$ . Hasta ahora, no existen datos experimentales acerca del posible cambio en el comportamiento magnético de otros compuestos de la familia  $RNiC_2$ , ni se ha presentado un método eficaz para la introducción de nitrógeno dentro de su estructura. Por otra parte no se han estudiado las posibles sustituciones por algún elemento del grupo nitrogenoide donde las propiedades del sustituto (radio iónico, número de oxidación) dentro del compuesto podrían presentar similitudes a las de  $N^{3-}$ .

### 1.2. Estudios iniciales e Hipótesis

Los primeros trabajos experimentales en la serie  $R_{1-x}Th_xNiC_2$  ( $R=La, Y$ ) demostraron que un aumento en los portadores de carga ( $-e$ ), tanto como un aumento

en la presión interna, o una combinación de ambos, favorece al estado superconductor [7] [8] en estos compuestos. Los trabajos posteriores con la serie  $LaNiC_{2-x}N_\delta$  concuerdan con esta teoría, ya que aunque no se encontró un cambio en el volumen de la celda unitaria, se reportó un cambio en la temperatura crítica superconductor. Esta varió desde  $T_c = 2.7$  K hasta  $T_c = 4.1$  K. Dentro de la discusión de los resultados presentados en ese trabajo se señaló que la sustitución de  $C^{4-}$  por  $N^{3-}$  podría modificar el entorno electrónico y provocar los cambios vistos. La hipótesis de trabajo que se investiga es el efecto causado por la sustitución de carbono por nitrógeno o antimonio en los sistemas  $LaNiC_{2-x}N_y$  y  $YNiC_{2-x}N_y$ ,  $LaNiC_{2-x}Sb_y$  y  $YNiC_{2-x}Sb_y$ . Específicamente se espera un cambio similar en las propiedades magnéticas de estos compuestos ya que las propiedades básicas periódicas que pueden favorecer al estado superconductor se mantienen en la mayoría de los nitrogenoides. Tal es el caso del antimonio donde el radio iónico de su posible estado de oxidación  $Sb^{3-}$  (245 pm) es parecido al del  $C^{4-}$  (260 pm) pero con una valencia distinta. Esta situación provee una buena oportunidad para investigar el efecto de un cambio de valencia en los sitios del carbono. Se espera también, una aceptación relativamente alta de nitrógeno en dichas posiciones por la naturaleza estructural de los compuestos, y las posiciones especiales ocupadas por el carbono dentro de la estructura, donde llamaré **nitrogenación** al proceso de introducción de nitrógeno por absorción dentro de un horno de arco eléctrico.

### 1.3. Objetivos

Los objetivos principales del estudio desarrollado en esta tesis son los siguientes:

- Sintetizar los compuestos  $RNiC_2$  con  $R = La, Y$  y perfeccionar el método de síntesis por horno de arco eléctrico para la obtención de muestras con buen grado de pureza.
- Encontrar el método más eficiente para la síntesis de  $LaNiC_{2-x}N_y$  y  $YNiC_{2-x}N_y$  y  $LaNiC_{2-x}Sb_y$  bajo el método de horno de arco y sintetizar muestras de la más alta pureza posible de  $LaNiC_{2-x}N_y$  e  $YNiC_{2-x}N_y$  variando el parámetro  $x$ . Sintetizar, si es posible, muestras de  $LaNiC_{2-x}Sb_y$  e  $YNiC_{2-x}Sb_y$  y determinar el límite de solubilidad de Sb en la estructura.
- Caracterizar la estructura cristalina, y las propiedades magnéticas en muestras de  $LaNiC_{2-x}N_y$  e  $YNiC_{2-x}N_y$  para diferentes valores de  $x$ . En los compuestos  $LaNiC_{2-x}Sb_y$  e  $YNiC_{2-x}Sb_y$  determinar si existe un cambio en las propiedades magnéticas respecto al compuesto original.

- Encontrar con la información obtenida, si es posible, el papel del nitrógeno en el posible cambio en el comportamiento de  $LaNiC_{2-x}N_y$  e  $YNiC_{2-x}N_y$  y del Sb en  $LaNiC_{2-x}Sb_y$  e  $YNiC_{2-x}Sb_y$ .
- Comparar los resultados obtenidos con trabajos previos y establecer los problemas a resolver en un futuro cercano, como continuación de este proyecto de investigación.

#### 1.4. Justificación

El propósito de esta investigación es estudiar los cambios estructurales y magnéticos provocados por la sustitución de nitrógeno y antimonio en la región del carbono, de los compuestos  $RNiC_2$  con  $R= La, Y$ . Se propone además, a la nitrogenación como una herramienta para modificar las propiedades superconductoras de los compuestos intermetálicos similares a los mencionados. Los posibles resultados pueden ayudar a entender con mayor profundidad el papel que juega la no centrosimetricidad y sus consecuencias en la superperconductividad asociada a  $LaNiC_2$ . Finalmente se proponen estos sistemas para verificar la validez de los mecanismos propuestos anteriormente [7, 8] que originan la superconductividad en estos compuestos, modificando el número de portadores de carga en la región del carbono con las sustituciones propuestas.

# Bibliografía

- [1] W. H. Lee, H. K. Zeng, Y. D. Yao, Y. Y. Chen. *Physica C*, Vol. 266, 138-142 (1996)
- [2] A. D. Hillier, J. Quintanilla, and R. Cywinski, *Phys. Rev. Lett.* 102, (2009)
- [3] Y. Koshikawa, H. Onodera, M. Kosaka, *J. of Mag. Mat.*, Vol. 173, 72-82 (1997)
- [4] H. H. Sung, S. Y. Chou, K. J. Syu, W. H. Lee. *J. of Phys.*, Vol. 20, (2008)
- [5] K.J. Syu, H.H. Sung, J.C. Yang, W.H. Lee, *Physica C* Vol. 470, 662–663 (2010)
- [6] S. Fujimoto, Y. Tada, N. Kawakami, *Physica C* Vol. 463, (2009).
- [7] T.F. Liao, H.H. Sung, K.J. Syu, W.H. Lee. *Sol. State Com.*, Vol. 149, 448-452 (2009)
- [8] K.J. Syu, H.H. Sung, W.H. Lee. *Sol. State Com.*, Vol. 141, 519-522 (2007)
- [9] O. Sologuba, K. Hiebla, P. Rogl, a, H. Noël. *J. of Al. and Com.* Vol. 210, 153-157 (1994)



## Capítulo 2

# Marco Teórico

El fenómeno de superconductividad se distingue por dos características principales: La ausencia de resistencia eléctrica y diamagnetismo perfecto. Estas características aparecen súbitamente cuando se enfría el material superconductor por debajo de una temperatura a la cual se le denomina temperatura crítica superconductor. El estudio de los materiales superconductores se inició con el descubrimiento del fenómeno por H.Kamerling-Onnes en 1911, cuando midió una súbita caída en la resistencia eléctrica del mercurio a 4 K. En los siguientes años Onnes se percató del potencial tecnológico aprovechable y comenzó a fabricar cables a partir de materiales superconductores conocidos para fabricación de electroimanes, pero pronto se dio cuenta que existían otras limitantes que dificultaban alcanzar el estado superconductor; además de la temperatura un campo magnético externo lo suficientemente grande también destruye el estado superconductor. Esta situación ha motivado un gran esfuerzo por entender de manera profunda los mecanismos que originan el estado superconductor y manipularlas a fin de obtener materiales diseñados que puedan ofrecer las ventajas significativas que supondría la resistencia eléctrica nula, generación de campos magnéticos inmensos, almacenamiento de energía eléctrica, entre otras aplicaciones.

Entre las teorías más acertadas para la descripción del estado superconductor se encuentran las ecuaciones de Ginzburg-Landau (1950) como un tratamiento macroscópico que introduce el concepto de pseudo-función de onda como parte de las interacciones electrónicas [1]. Esta teoría explica de manera adecuada el comportamiento de la mayoría de superconductores no convencionales, donde la teoría BCS no suele aplicarse con éxito. La Teoría BCS (1957, autoría de: John Bardeen, Leon Cooper, y John Robert Schrieffer) está considerada como la teoría más importante en el campo de la superconductividad desde el punto de vista microscópico [2]. La teoría se basa en el hecho de que los portadores de carga no son electrones sino parejas de electrones (conocidas como pares de Cooper). Los electrones habitualmente se repelen debido a que tienen

igual carga. Sin embargo, cuando se hallan inmersos en una red cristalina es posible que la energía entre ellos sea negativa (atractiva) en lugar de positiva (repulsiva), de manera que se creen parejas para minimizar la energía. Tras la publicación de la teoría, en 1958 Nikolai Bogoliubov la reafirmó mostrando que la función de onda BCS, que en un principio había sido calculada variacionalmente, se podía obtener también mediante una transformación canónica del hamiltoniano electrónico [3]. Un año más tarde Lev Gor'kov relacionó la teoría BCS con la de Ginzburg-Landau demostrando que esta última es un caso particular de la BCS para temperaturas próximas a la temperatura crítica [4].

En abril de 1986 [5], después de quince años sin encontrar un material que exhibiera el fenómeno a temperaturas mayores de 23 K se descubrió superconductividad en el sistema  $Ba_xLa_{5-x}Cu_5O_{(3-y)}$  a 30 K por Bernorz y Muller [5] y se inició una búsqueda de óxidos superconductores basados en cobre con la  $T_c$  más alta. Para febrero de 1987 se publicó el hallazgo de superconductividad a 90 K en el sistema  $Y-Ba-Cu-O$  [6]. La aparición de otros cupratos con Bismuto alcanzaron una  $T_c$  de 110 K [7] y con Calcio llegaron a 115 K [8]. El record de la  $T_c$  más alta obtenida se debe al compuesto  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8-y}$  sometido a 150 kBar con  $T_c = 150 K$  [9].

## 2.1. Aspectos Teóricos

La teoría BCS [2] es considerada la teoría más importante dentro del campo de la superconductividad convencional desde el punto de vista microscópico ya que a través de ella se propone el primer mecanismo de interacción entre la red y los electrones de conducción. La idea central de esta teoría se basa en la interacción electrón-fonón mediante la cual se crean los pares de Cooper. Imaginemos una red cuadrada donde un electrón de conducción deforma a la red durante su paso (Fig. 2.1). Las zonas cercanas al electrón se polarizan, generando un centro de carga positiva. Un segundo electrón siente la atracción generada por esta deformación en el cristal y es por medio de esta interacción que se puede “ligar” a estos electrones como un par de Cooper. El alcance de estas interacciones son del orden de 30 Å para los superconductores de alta  $T_c$  y hasta 1000 Å para superconductores convencionales como el aluminio [10].

Los pares de Cooper están formados entonces por dos electrones que tienen características específicas. En cada par los electrones tienen espines y momentos opuestos. Al ser estos electrones de conducción, se sitúan en la superficie de la esfera de Fermi con energías de unos cuantos electrón-voltios como máximo. Por ejemplo en el aluminio superconductor la energía de Fermi es muy cercana a 1 eV y se estima que la energía de un par de Cooper está 0.01 meV por debajo de esta. Debido a que los fonones de

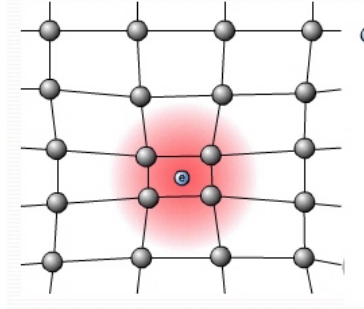


Figura 2.1: Representación gráfica de la distorsión de la red que provoca la atracción entre dos electrones.

la red son muy pequeños y tienen valores discretos, las interacciones electrón-fonón no pueden rebasar el orden de mili electrón-voltios, unidades mil veces más pequeñas que las de dichos electrones. Cuando un electrón recibe o dona energía proveniente de la red (fonón) podemos establecer que la banda energética posible para estas interacciones será de dos veces la máxima energía fonónica en la red. Comúnmente decimos que esa energía es la energía de Debye.

## 2.2. Hamiltoniano BCS

Una vez planteado este escenario de pares de Cooper, la teoría BCS lo expresa matemáticamente mediante la construcción de un Hamiltoniano con la forma propuesta por Fröhlich [10] y que plantea el estado superconductor como un estado base del sistema para el cual se tiene un potencial atractivo entre electrones tomando en cuenta momentos y espines inversos como sigue:

$$H_{BCS} = \sum_k \epsilon_k (c_{k\uparrow}^\dagger c_{k\uparrow} + c_{-k\downarrow}^\dagger c_{-k\downarrow}) - \sum_{k,k'} V_{k,k'} c_{k'\uparrow}^\dagger c_{-k'\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} \quad (2.1)$$

donde el primer termino es la energía cinética del par y el segundo expresa la energía potencial, y donde se utiliza una segunda cuantización. La transformación canónica de Bogoliubov- Valatin (propuesta en 1958) propone una transformación canónica mediante segunda cuantización para encontrar la diagonalización del hamiltoniano BCS electrónico. Dicha transformación demostró que se puede resolver de manera analítica  $H_{BCS}$  además de la resolución numérica original, y proporciona de manera inmediata la condición de energía mínima del estado superconductor. Esta transformación se aplica mediante los operadores:

$$\gamma_k = u_k c_k - v_k c_{-k}^\dagger \quad (2.2)$$

$$\gamma_{-k} = u_k c_{-k} + v_k c_k^\dagger \quad (2.3)$$

y sus respectivos conjugados:

$$\gamma_k^\dagger = u_k c_k^\dagger - v_k c_{-k} \quad (2.4)$$

$$\gamma_{-k}^\dagger = u_k c_{-k}^\dagger + v_k c_k \quad (2.5)$$

además de la condición que garantiza que la transformación es canónica:

$$u_k^2 + v_k^2 = 1 \quad (2.6)$$

donde  $u_k$  y  $v_k$  son funciones reales simétricas respecto a la transformación  $k \rightarrow -k$  y donde se entiende por simplicidad que  $k \equiv k \uparrow$  y  $-k = k \downarrow$ . Una vez aplicadas las ecuaciones 2.2, 2.3, 2.4, 2.5 y 2.6 en la ecuación 2.1 tenemos una ventaja importante; se puede distinguir de manera más sencilla las contribuciones energéticas de los pares de Cooper ( $E < 2E_f$ ) de aquellas contribuciones debidas a un par de electrones desapareados ( $E = 2E_f$ ). Este conjunto de operadores es en realidad un conjunto de segunda cuantización formado por creadores ( $\gamma_k$ ) y aniquiladores ( $\gamma_{-k}$ ) los cuales tienen la propiedad de no cambiar los eigenvalores del hamiltoniano BCS. El hamiltoniano ahora se puede descomponer en componentes diagonales y no diagonales. Un hecho importante es que se puede ver con claridad el término de energía base o mínima el cual no depende de los operadores  $\gamma$ . Por medio de esta identificación se encuentra además, que los términos debido a contribuciones de orden superior y los términos mixtos contribuyen muy poco energéticamente y por lo tanto pueden ser despreciados. Pero lo más importante es que este cálculo nos lleva a descubrir que existe, debido a la reorganización de la mayoría de electrones, una brecha en el espectro de energías electrónicas alrededor de  $E_f$ .

### 2.3. Brecha Superconductora

La expresión obtenida para la brecha se presenta a continuación:

$$\Delta_k = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} D(\epsilon_{k'}) V_{kk'} \frac{\Delta_{k'}}{(\epsilon_{k'}^2 + \Delta_{k'}^2)^{\frac{1}{2}}} d\epsilon_{k'} \quad (2.7)$$

Mediante la aproximación conceptual de que las interacciones necesarias tienen que ser menores que la energía de Debye, podemos proponer el potencial como:

$$V_{kk'} = \begin{cases} V & \text{si } |\epsilon_k| < \hbar\omega_D \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases}$$

El término  $D(\epsilon_{k'})$  representa a la densidad de estados y es una función que depende finalmente de  $k'$ . Si consideramos que la densidad de estados en  $E_f$  es uniforme y simétrica respecto a  $k'$  en todas las direcciones de espín, digamos el rango  $N(0)$ , entonces  $D(\epsilon_{k'})$  es ahora constante. Usando esta aproximación, la brecha superconductora ya no depende de  $k$ , y por lo tanto la simetría del potencial que describe las interacciones electrón-fonón es tipo S, es decir, la brecha no presenta nodos y es constante para todas las direcciones de la red. La ecuación 2.7 queda de la siguiente forma:

$$\Delta_0 = \frac{\hbar\omega_D}{\sin\left(\frac{1}{N(0)V}\right)} \quad (2.8)$$

Hemos establecido que un conjunto de pares de Cooper presenta una brecha en la superficie de su espectro electrónico. Hemos supuesto que la brecha no depende de  $k$  y encontramos una expresión para la brecha.

## 2.4. Simetría de inversión temporal

Hemos visto que en el estado superconductor aparece una brecha superconductora (ec. 2.7), también llamada parámetro de orden. Dentro de la teoría BCS se obtiene una expresión de este parámetro mediante la suposición de que la densidad de estados es homogénea en todas las direcciones de espín. De esta suposición el modelo se restringe a la descripción del estado simétricamente esférico (simetría s), y se ajusta bien al comportamiento de superconductores de baja temperatura. En los superconductores de alta  $T_c$  además de la simetría tipo s pueden presentarse otras simetrías debidas a que el potencial de pares puede depender del vector de onda [12]. Los efectos de la simetría del parámetro sobre las propiedades de transporte eléctrico en interfaces NS (N: metal en el estado normal, S: superconductor) en superconductores de alta temperatura crítica [13, 14, 15] son un importante elemento de estudio .

Para la formación de pares de Cooper BCS en un superconductor se necesitan dos simetrías esenciales: simetría temporal y simetría de inversión. El estado de superconductividad convencional está caracterizado por un parámetro de orden que conserva la simetría de norma a nivel local y que lleva a propiedades básicas como el efecto Meissner, corrientes persistentes y cuantización de flujo. En los superconductores no

convencionales las simetrías temporal o de inversión pueden romperse y comúnmente llevan a reacciones anómalas ante experimentos sofisticados que han sido observadas en años recientes, debido a la naturaleza compleja que representan estas rupturas. Un ejemplo es la aparición de campos magnéticos débiles durante la transición superconductora [16] y la eliminación de nodos en la densidad de estados energéticos [17]. La ausencia de simetría temporal resulta perjudicial para el estado de apareamiento singlete, mientras que la simetría de inversión es fundamental para el estado de apareamiento triplete.

En el caso específico de la violación de simetría temporal existe un gran interés debido a que comúnmente se obtienen campos magnéticos y anomalías en el comportamiento magnético. La simetría temporal se considera rota, si el estado resultante bajo esta operación de simetría es diferente del original. Existen características magnéticas específicas asociadas con la ruptura de simetría temporal como la posibilidad de coexistencia entre simetrías de tipo s y d en las funciones de onda asociadas a los pares de Cooper. Naturalmente, el superconductor trata de expulsar campos magnéticos de su interior por el efecto Meissner. Entonces, si el estado superconductor se presenta en el bulto del material, los pares superconductores pueden comportarse de manera distinta a la prevista por la teoría BSC. Las impurezas del material pueden transportar corrientes espontáneas que conllevan variaciones locales en el magnetismo interno que ya no pueden ser expulsadas. El campo generado puede modificar la tasa de despolarización de los espines de muón en un experimento de relajación con campo cero. Este experimento es el más utilizado para la detección de fases que violan la simetría temporal [19].

#### 2.4.1. CePt<sub>3</sub>Si, UIr, CeRhSi<sub>3</sub>, CeIrSi<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>Pd<sub>3</sub>B y Sr<sub>2</sub>RuO

El descubrimiento de superconductividad en CePt<sub>3</sub>Si [20] el cual es no centrosimétrico, ha levantado interés en las propiedades de los superconductores sin simetría temporal. Ajustes de potencias en la longitud de penetración pueden ser explicados por la presencia de nodos para bajas temperaturas. La presencia de un ordenamiento antiferromagnético con  $T_N = 2.2K$  puede ser la explicación de la existencia de estos nodos. Por otro lado se plantea la existencia de un componente secundario dependiente del  $\text{Sen}(\theta_k)$  mediante el cual la combinación puede resultar en nodos horizontales al plano basal. El fermión pesado UIr es un ferromagneto sin simetría de inversión (monoclínico). Mediante la aplicación de presión (30 GPa) se puede suprimir el carácter magnético y se puede ver un débil carácter superconductor con  $T_c \approx 0.1 K$ . Debido a la baja temperatura combinada con altas presiones no se ha podido caracterizar

el estado superconductor con más detalle. Sin embargo, la coexistencia de un estado superconductor con un ferromagnetismo en un ambiente sin simetría de inversión es posible.

CeRhSi<sub>3</sub> [21] y CeIrSi<sub>3</sub> [22] son fermiones pesados antiferromagnéticos. Al aplicar presión se elimina la temperatura de Neél y se induce superconductividad. Las simetrías encontradas en estos compuestos son similares a la de CePt<sub>3</sub>Si. Recientemente se ha demostrado Li<sub>2</sub>Pd<sub>3</sub>B [23] no presenta nodos y si se realiza la sustitución Li<sub>2</sub>Pd<sub>3-x</sub>Pt<sub>x</sub>B se encuentra una evolución completa hasta la sustitución total por Pt sin afectar estado superconductor.

Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> [24] tiene una estructura tipo perovskita y presenta una transición típica superconductora 1.5 K. Existe evidencia de que se rompe la simetría temporal y se tienen apareamientos tripletes. La simetría preferencial es de tipo P-quiral, sin embargo existen 5 estados degenerados posibles que tienen una brecha de casi el mismo valor. Sin embargo, el único estado que rompe la simetría temporal (P-quiral) resulta favorecido. Esto sin duda, resulta interesante debido a la poca probabilidad del sistema a adoptar un estado base sin simetría temporal, cuando en efecto, existen estados más compatibles con la eliminación de nodos por un acoplamiento espín-orbita.

## 2.5. La familia RNiC<sub>2</sub> (R= Lantano, Y)

La familia de Carburos ternarios de níquel, RNiC<sub>2</sub> (R= Lantano, Y), cristaliza en una estructura tipo CeNiC<sub>2</sub> que pertenece a un sistema ortorrómbico con grupo espacial Amm2 (Fig.2.2). El método más común de preparación consiste en el pesado y mezcla de los reactivos iniciales en cantidades estequiométricas (1:1:2). Una vez obtenida la mezcla, se comprime en pastillas y es fundida por el método de horno de arco eléctrico. Para asegurar homogeneidad en las muestras, estas se voltean entre fundidos, comúnmente hasta seis veces. Un segundo tratamiento térmico se puede aplicar moliendo las muestras para formar un nuevo comprimido, y sometiénolo a temperaturas de 1000°C durante siete días terminando con un templado en agua a temperatura ambiente.

Las propiedades magnéticas de esta familia se dividen en dos grupos principales estudiados. Los compuestos ANiC<sub>2</sub> con A= Dy, Ho, Er, Ce, Pr Nd, Sm los cuales presentan diversos comportamientos magnéticos con la ausencia de superconductividad [25]. Por otro lado el compuesto LaNiC<sub>2</sub> presenta superconductividad a temperaturas entre 2.7 y 3 K, sin presentar ferromagnetismo o antiferromagnetismo [26, 27, 28].

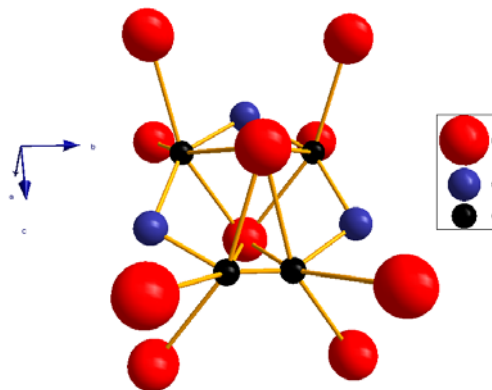


Figura 2.2: La estructura cristalina de  $\text{LaNiC}_2$ . Las esferas rojas grandes son átomos de La, en tamaño mediano esferas azules son átomos de Ni y las esferas pequeñas negras son átomos de C.

### 2.5.1. $\text{ANiC}_2$ con $\text{A} = \text{Dy, Ho, Er, Ce, Pr Nd, Sm}$

$\text{CeNiC}_2$  es antiferromagnético con  $T_N = 20 \text{ K}$ . Por debajo de esta transición se observa un decremento rápido de la resistencia eléctrica conforme baja la temperatura hasta  $10 \text{ K}$  donde se observa una segunda transición y la resistencia aumenta. La Susceptibilidad magnética se incrementa de manera considerable para temperaturas menores y se pueden apreciar las dos transiciones claramente [29]. Estudios en monocristales indican que solo se presenta transición en  $10 \text{ K}$  sobre los ejes a y b [30].

$\text{PrNiC}_2$  no tiene ordenamiento magnético por encima de  $0.42 \text{ K}$  [31]. Este compuesto es considerado un paramagneto de Van Vleck con estado base singulete. Las temperaturas de Curie obtenidas son:  $\theta_a = 12.7 \text{ K}$ ,  $\theta_b = -20.4 \text{ K}$ ,  $\theta_c = -6.3 \text{ K}$ .  $\text{NdNiC}_2$  es antiferromagnético con  $T_N = 7 \text{ K}$  y su estructura magnética a  $4 \text{ K}$  se describe por el vector  $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$  con los momentos de Nd alineados a lo largo de Eje a [32]. A diferencia de los compuestos anteriores  $\text{SmNiC}_2$  es un ferromagneto con  $T_c = 17.5 \text{ K}$  de primer orden [25]. Se encuentran anomalías magnéticas en  $T_2 = 13 \text{ K}$  y  $T_3 = 25 \text{ K}$  sin tener carácter antiferromagnético pues  $dM/dT$  no presenta signo de tal comportamiento.  $\text{DyNiC}_2$  es antiferromagnético con  $T_N = 7.6 \text{ K}$ . Existen fases incommensuradas y commensuradas en  $3.3$  y  $5.5 \text{ K}$ . No se encuentran momentos magnéticos asociados a Ni, por lo tanto la única especie magnética debe provenir de los átomos de Dy. Los compuestos con **Ho** y **Er** son los menos estudiados de la familia. Son Ferromagnetos con  $T_c < 10 \text{ K}$  y no presentan anomalías asociadas a estados incommensurados u otras interacciones. En la tabla 2.1 se presentan los valores obtenidos para las propiedades magnéticas de estos materiales.



$RNiC_2$	$Ce$	$Pr$	$Nd$	$Sm$	$Dy$	$Ho$	$Er$
$a(\text{Å})$	3.869	3.828	3.787	3.703	3.552	3.530	3.496
$b(\text{Å})$	4.542	4.546	4.537	4.529	4.490	4.486	4.481
$c(\text{Å})$	6.154	6.147	6.126	6.098	6.018	6.014	6.005
$T_N/T_c(K)$	19.8	-	17.2	17.5	7.6	9.8	7.6
$Dir$	$\parallel a$	-	$\parallel a$	$\parallel a$	$\parallel a$	$\parallel a$	$\parallel a$

Tabla 2.1: Parametros de red, temperatura de Neel/crítica de ordenamiento magnético en miembros de la familia  $RNiC_2$  con  $R=Ce, Pr, Nd, Sm, Dy, Ho, Er$ .

### 2.5.2. $LaNiC_2$

$LaNiC_2$  es reportado como el primer superconductor de la familia  $RNiC_2$  [33]. Las mediciones de resistividad como función de la temperatura en muestras policristalinas muestran una dependencia lineal decreciente con la temperatura hasta llegar a la transición superconductor en  $T_c=3.01 K$ , donde se observa la transición típica en un superconductor. La figura 2.3 muestra el comportamiento magnético de  $\chi$  vs  $T$  muestran diamagnetismo de magnitud importante (80% de  $\frac{-1}{4\pi}$ ) en el rango  $T= 2.60 - 2.78 K$ . La diferencia en las temperaturas de transición se explica como corrientes superficiales en la muestra. Al medir  $C/T$  vs  $T^2$  se reporta un ajuste para  $T \leq 8.7 K$  a la expresión  $C_a = \gamma T + \beta T^3$  aproximando por el método de mínimos cuadrados. El valor obtenido es  $\gamma = 7.83 mJ/mol K^2$  y  $\beta = 0.0635 mJ/mol K^2$ . El valor calculado de la temperatura de Debye es  $\Theta_D = 496 K$ . Un estudio posterior [34] encuentra una discrepancia en estos valores ( $\gamma = 6.52 mJ/mol K^2$ ). Esta diferencia se debe al hecho de que el ajuste de mínimos cuadrados fue realizado por *Lee et al* sólo con los valores de capacidad calorífica por encima de la transición superconductor. La temperatura de Debye calculada con estas correcciones es  $\Theta_D = 388 K$ . El valor calculado para la brecha es  $2 \epsilon_0 / kT_c = 4.62$ .

Mediante relajación de espines de muón, Hillier *et al.*[35] demostraron que la transición superconductor coincide con la aparición de campos espontáneos, revelando una ruptura de simetría temporal en  $LaNiC_2$ . La función Kubo- Toyabe ( $G_z^{KT}(t)$ ) [36] describe la despolarización:

$$G_z^{KT}(t) = \left[ \frac{1}{3} + \frac{2}{3}(1 - \sigma^2 t^2) \exp\left(-\frac{\sigma^2 t^2}{2}\right) \right] \quad (2.9)$$

donde  $\sigma$  es la distribución de campo local dividida por  $\gamma_u = 13.55 \text{ MHz/T}$  (relación giromagnética del muón). El espectro fué descrito con la función:

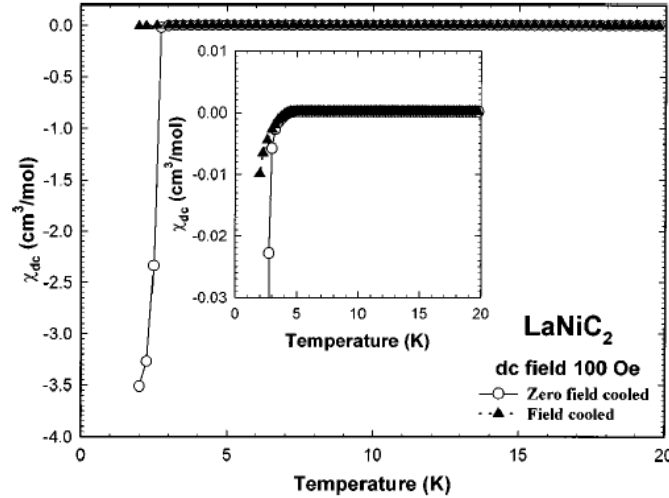


Figura 2.3: Susceptibilidad magnética de  $\text{LaNiC}_2$  de 2 a 20 K con  $H=100 \text{ Oe}$  [34]. La grafica interior muestra la susceptibilidad cerca de la transición superconductor.

$$G_z(t) = A_0 G_z^{KT}(t) \exp(-\lambda t) + A_{bckgrd} \quad (2.10)$$

donde  $A_0$  es la asimetría inicial,  $A_{bckgrd}$  es el desplazamiento de fondo, y  $\lambda$  es la tasa de relajación electrónica (ver Fig.2.4 ). El único parámetro que muestra dependencia de la temperatura es  $\lambda$ , que aumenta rápidamente con la disminución de la temperatura por debajo de la  $T_c$ . De acuerdo a Hillier, es muy probable que el proceso de relajación descrito en las ecuaciones 2.9 y 2.10 se derive de la distribución de campo de espines electrónicos y no de los espines nucleares. De hecho, una forma exponencial, se atribuye generalmente a los campos magnéticos de origen atómico que fluctúan con la rapidez suficiente para que sus efectos sobre la relajación de muones se reduzcan significativamente. Sin embargo, en este caso se encontró con que un débil campo magnético longitudinal de sólo 5 mT (Fig. 2.5) es suficiente para desvincular totalmente el muón de este canal de relajación.

### 2.5.3. $R_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$ , con $R=\text{La}, \text{Y}$

En 1996 Lee et al. presentaron los efectos de la sustitución de La ó Y por Th, elaborando la serie  $(\text{La}, \text{Y})_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$  con  $x = 0.1 - 0.8$  [37] [38]. La variación de los parámetros de red, así como el volumen obedecen la ley de Vegard, lo cual indica una sustitución sistemática de los iones  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Th}^{4+}$ . Debido a que el radio iónico del  $\text{Th}^{4+}$  (0,95 Å) es menor que el radio del  $\text{Y}^{3+}$ (0,98 Å) y  $\text{La}^{3+}$ (1,15 Å), se puede observar una disminución en los parámetros de red, y por lo tanto, en el volumen de

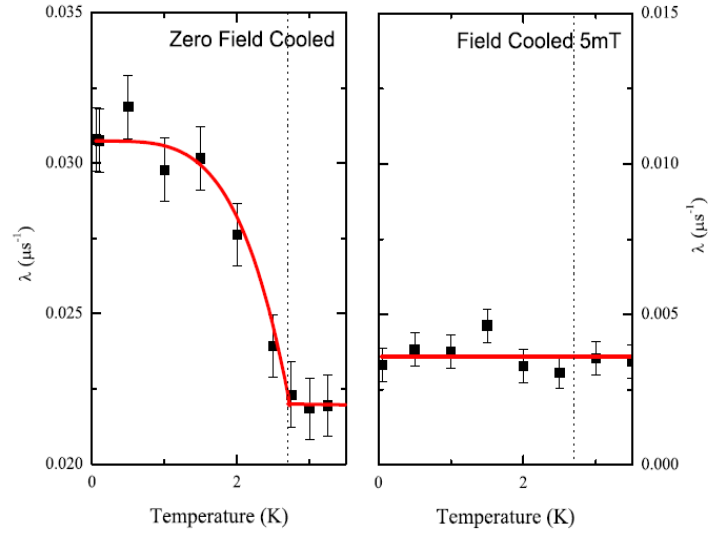


Figura 2.4: Izquierda: la dependencia con la temperatura de la velocidad de relajación electrónica para  $\text{LaNiC}_2$  a campo cero, lo que muestra claramente los campos que aparecen espontáneamente en  $T_c$  2.7 K (línea punteada). A la derecha: dependencia con la temperatura de  $\lambda$  para un campo aplicado de 5 mT, en la que se observa una dependencia de la temperatura plana. Las líneas rojas son guías[35].

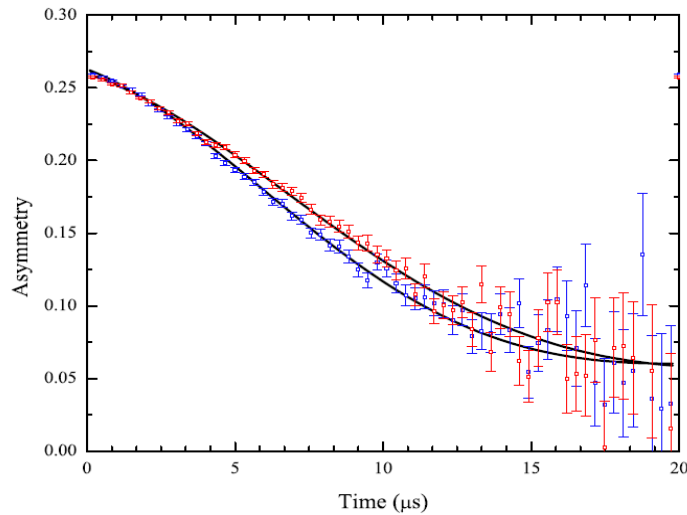


Figura 2.5: Espectros de campo cero para  $\text{LaNiC}_2$  [35]. Los símbolos azules son los datos recogidos en 54 mK, y los símbolos rojos son los datos recogidos en el 3,0 K. Las líneas son un ajuste por mínimos cuadrados a los datos.

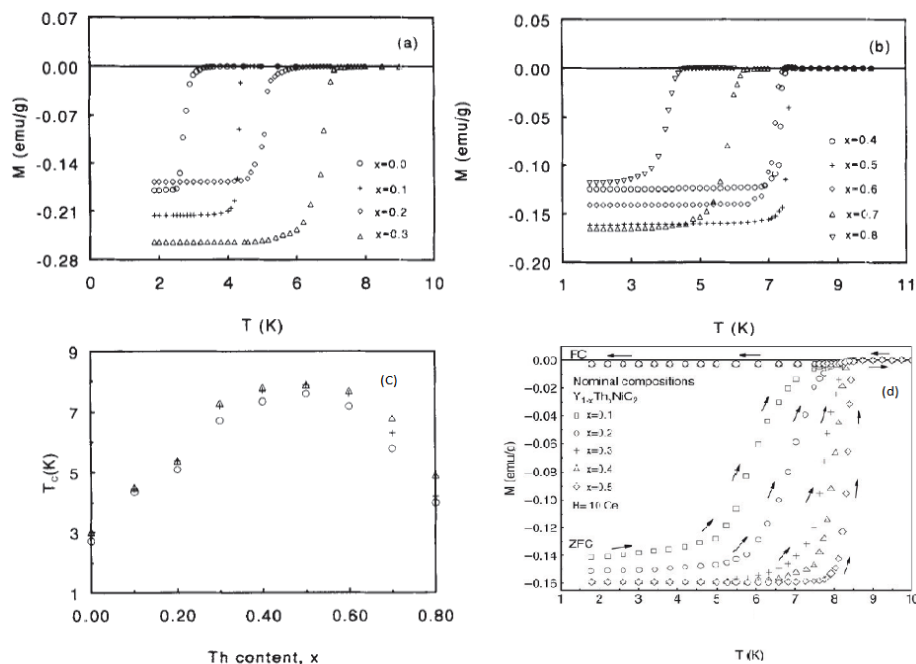


Figura 2.6: Comportamiento magnético de la serie  $(La, Y)_{1-x}Th_xNiC_2$  [37], [28] para diferentes valores de  $x$ . (a)  $\chi$  vs  $T$  con  $H = 10$  Oe de  $La_{1-x}Th_xNiC_2$  y  $x = 0 - 0.4$ . (b)  $\chi$  vs  $T$  con  $H = 10$  Oe de  $La_{1-x}Th_xNiC_2$  y  $x = 0.5 - 0.8$ . (c)  $T_c$  vs contenido de Th en  $LaNiC_2$ . (d)  $\chi$  vs  $T$  con  $H = 10$  Oe de  $Y_{1-x}Th_xNiC_2$  y  $x = 0 - 0.5$ .

celda. Las medidas de susceptibilidad magnética muestran un incremento en la transición superconductor en  $La_{1-x}Th_xNiC_2$  cuando  $x$  crece (Fig. 2.6a, b). De acuerdo a lo reportado, las medidas de resistencia eléctrica muestran la transición superconductor a 0.3 K arriba de la transición magnética para todos los casos. Este comportamiento puede justificarse como efectos de superficie debido a la presencia dominante de Lantano. Cuando el valor de la sustitución llegó a  $x = 0.5$  se obtuvo la temperatura crítica más alta para esta serie (7.9 K), decreciendo de nuevo para sustituciones más grandes (Fig. 2.6c). Mientras que  $LaNiC_2$  presenta superconductividad a  $T = 2.7$  K,  $YNiC_2$  no presenta transiciones magnéticas por debajo de 1 K. Elaborando la serie  $Y_{1-x}Th_xNiC_2$  con  $x = 0.1 - 0.5$ , se induce superconductividad en este compuesto (Fig. 2.6d). En este caso la diferencia en los radios iónicos es menor, sin embargo el aumento de portadores de carga en las posiciones 2a del grupo Amm2 fueron fundamentales para inducir en este compuesto el estado superconductor.

## 2.6. Nitrogenación en metales y su efecto en la superconductividad

La nitrogenación en metales y aleaciones metálicas comúnmente consiste en la implantación de iones de N en regiones específicas de la red o sustituyendo átomos de carbón, oxígeno o boro. La técnica más usada es la deposición laser en sustratos de plata para la implantación de N en películas delgadas. En esta técnica se utiliza un pulso láser de ultra potencia en una atmosfera de  $N_2$  para ionizar las moléculas y arrastrarlas al objetivo, depositándolas en la superficie del material. Dependiendo la potencia del laser y la estructura del objetivo se pueden depositar iones de N en la superficie a 90 nm de profundidad de la superficie expuesta. Recientemente Fuchigami *et al.* reportaron superconductividad en películas delgadas de  $ReN_x$  por deposición laser [39]. Al realizar deposición de N sobre una semilla de Re hexagonal se observó superconductividad dependiendo del tiempo de deposición. Muestras con concentraciones altas muestran superconductividad hasta  $T_c = 4.8 K$ . La nitrogenación en ciertas muestras con deficiencias de oxígeno también parece tener un efecto positivo para la formación del estado superconductor. La sustitución de oxígeno por nitrógeno en  $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y}N_y$  muestra un incremento en la  $T_c$  de hasta  $5 K$  [40]. La sustitución se llevó a cabo mediante calentamiento lento de las muestras expuestas a un flujo de  $N_2$  durante varias horas. Sin embargo, la nitrogenación en numerosas aleaciones metálicas depende de la eficiencia del sistema para ionizar las moléculas y la afinidad del ambiente de implantación para su coexistencia sin la formación de nitratos como fases secundarias. Banani *et al.* reportaron cambios importantes en las propiedades eléctricas de  $La_2O_3$  [41]. Mediante implantación por laser, se nitrogenaron películas delgadas de  $La_2O_3$  con diferentes temperaturas y tiempos de exposición. Después del tratamiento, las propiedades dieléctricas del material cambiaron drásticamente, aumentando su constante dieléctrica y aumentando o disminuyendo la sensibilidad del material a la humedad ambiental. Estos efectos disminuyen rápidamente, en especial, cuando el material es sometido a calentamientos de  $100 K$ , debido a que la estructura del material no puede retener los iones de N y estos escapan del material.

### 2.6.1. $La_3Ni_2B_2N_3$

El descubrimiento de superconductividad en los boro-carburos del tipo Lu-Ni-B-C con temperaturas críticas similares al  $NGe_3$  despertó interés en los compuestos intermetálicos cuaternarios y en estructuras bidimensionales. En 2004 Cava *et al.* reportaron superconductividad por primera vez en un boro nitruro intermetálico [42]. El compuesto  $La_3Ni_2B_2N_3$  presenta una estructura I4/mmm con  $a=0.373 \text{ \AA}$  y  $c=2.067$

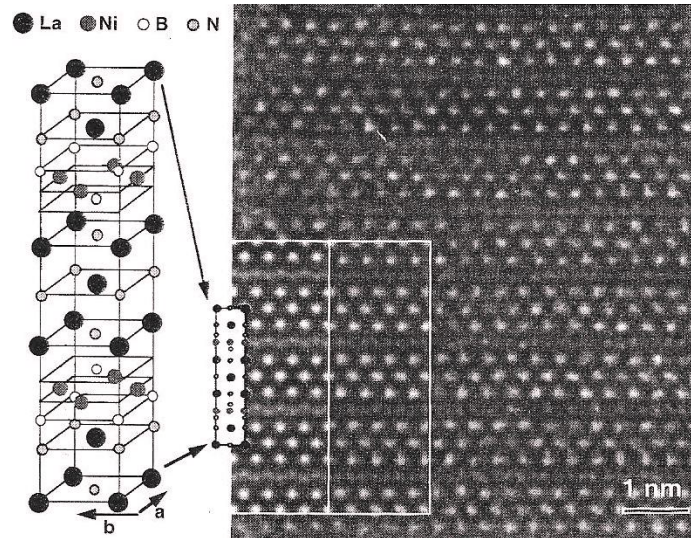


Figura 2.7: Representación de la estructura  $La_3Ni_2B_2N_3$  (izquierda) y su comparación con microscopía electrónica de alta resolución (derecha).

El arreglo de la estructura consiste en tres capas de LaN alternadas con una capa de Ni y B<sub>2</sub> en una estructura que se puede interpretar fácilmente como un arreglo apilado bidimensional (fig. 2.7) a lo largo del eje c. Muestras de buena calidad se pudieron obtener por medio del método de horno de arco seguido de calentamiento en horno eléctrico. El nitrógeno se introdujo en las muestras fundiendo cantidades estequiométricas de La, Ni y B (3:2:2) en horno de arco con atmósfera de N<sub>2</sub>. Después de someter las mezclas resultantes a un calentamiento a 1050 °C dentro de ampollas selladas al vacío se obtuvo la fase deseada casi siempre libre de impurezas (97%) ó con trazas de LaNiBN. Se presentan las mediciones hechas muestras nitrogenadas en horno de arco sin pasar por la segunda etapa de su tratamiento térmico. Las medidas de susceptibilidad muestran una T<sub>c</sub>= 12.3 K. Además se puede notar un bajo porcentaje de Meissner (5-10%) con relación al blindaje. Este comportamiento es típico en muestras policristalinas de borocarburos y de sistemas ternarios como LaNiC<sub>2</sub> debido a flujo atrapado por impurezas en el material. Una característica importante es que la unidad estructural de La<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>B<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (LaN-B-Ni<sub>2</sub>-B-LaN) es la misma que la de LuNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C (LuC-B-Ni<sub>2</sub>-B-LuC) de los borocarburos. Esto muestra que en principio los átomos de carbono pueden ser remplazados por átomos de nitrógeno en esta estructura.

### 2.6.2. $LaNiC_{2-x}N_\delta$

Recientemente Syu *et al.* reportó que la sustitución de C por N en  $LaNiC_2$  contribuye a una transición superconductor a temperaturas más altas [43]. Al realizar la Serie  $LaNiC_{2-x}N_y$  con  $x = 0.1 - 0.3$  se encontró que la  $T_c$  aumentaba proporcionalmente con el aumento de  $x$ . Las muestras fueron preparadas mediante un horneado en horno de arco eléctrico en dos pasos. Un primer horneado de la mezcla con diferentes valores de  $x$  se realizó bajo atmosfera inerte (Ar) para la formación del compuesto. Posteriormente se introdujo atmosfera de  $N_2$  y se fundieron las muestras 3 veces. Las mediciones de magnetización con respecto a la temperatura en muestra sólidas mostraron un aumento en la  $T_c$  de  $LaNiC_2$  (fig.2.8) conforme aumentan las deficiencias de Carbono. Hasta ahora, no se han realizado estudios para determinar si el nitrógeno sustituye completamente los huecos del carbón o no. La literatura acerca de la deposición de iones de Nitrógeno mediante este método es escasa y no ha sido estudiada para su optimización. Sin embargo, la temperatura de horneado en este caso (1500 a 3000 K) y la naturaleza del proceso garantizan la ionización de  $N_2$ , favoreciendo su implantación mediante el contacto de la muestra con plasma de nitrógeno generado.

En este caso concreto se aprovechó el hecho de una alta aceptación de deficiencias de carbono por la red, debido al radio iónico y la naturaleza especial de los sitios ocupados por el carbono. En estos sitios existe una facilidad relativa para el acomodo de los átomos de  $C^{4-}$  que pueden expandirse considerablemente para llenar una mayor proporción de espacio disponible. Esta situación da lugar a una mayor aceptación de deficiencias de carbono dentro de la estructura, la cual puede llegar hasta el 15%. Entonces, la posibilidad de la implantación de  $N$  dentro de muestras intermetálicas y, específicamente, en la familia  $RNiC_2$  es posible desde este punto de vista.

## 2.7. Sistemas binarios y ternarios con lantánidos y antimonio

El antimonio no es un elemento abundante en la naturaleza; raras veces se encuentra en forma natural, a menudo como una mezcla isomorfa con arsénico: la alemonita. Su símbolo Sb se deriva de la palabra latina stibium. El antimonio se presenta en dos formas: amarilla y gris. La forma amarilla es metaestable, y se compone de moléculas  $Sb_4$ , se le encuentra en el vapor de antimonio y es la unidad estructural del antimonio amarillo; la forma gris es metálica, la cual cristaliza en capas formando una estructura romboédrica. Los sistemas basados en composiciones binarias y terciarias

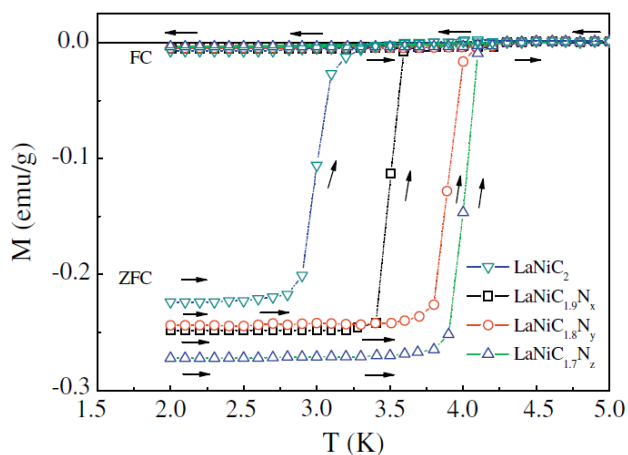


Figura 2.8: Magnetización (shielding y meissner) como función a la temperatura [43] de a)  $LaNiC_2$ , b)  $LaNiC_{1.9}$  y c)  $LaNiC_{1.9}N_\delta$

de Lantánidos con antimonio se han estudiado ampliamente desde 1970 comúnmente como parte de la caracterización de sistemas metálicos con lantano y sus derivados. Debido a la alta concentración de Sb en la corteza terrestre en forma de  $Sb_2S_3$  se ha investigado de manera sistemática el comportamiento que induce sobre metales de transición y aleaciones para su uso en la industria. Los sistemas más estudiados son los antimoniuros, los sistemas antimoniuros ternarios y sistemas de tipo  $LmFe_{1-x}Sb_x$ .

### 2.7.1. Antimoniuros binarios

Los antimoniuros son compuestos de antimonio con elementos muy electropositivos donde el ion antimonuro es  $Sb^{3-}$ . Sistemas binarios han sido estudiados principalmente por Massalski *et al* (1991), Schmitdt y McMasters (1976) y Vogel (1954). Estos compuestos son altamente solubles en  $HNO_3$  y funden fácilmente liberando  $Sb_2O_3$ . Entre los sistemas más estudiados encontramos al sistema Ga-Sb [44] el cual es un semiconductor utilizado en sistemas opto-fotónicos por su brecha prohibida (0.726 eV). El método común empleado para su síntesis es el calentamiento gradual hasta temperaturas máximas de 1370 °C ( $Ga_{16}Sb_{11}$ ) y enfriamientos lentos hasta temperatura ambiente. El comportamiento magnético en estos sistemas revela ferromagnético con  $T_N \approx 50$  a 60K en la mayoría de los casos. Tampoco se ha encontrado comportamiento que indique superconductividad en ninguno de los sistemas.

### 2.7.2. Antimoniuros ternarios: $LnTmSb_2$

Los sistemas de antimoniuros ternarios (lantánido - metal de transición - antimonio) han sido estudiados ampliamente debido a sus propiedades magnéticas, de transporte



Formula	Tipo	Orden	$\theta(K)$	$\mu_{calc}(\mu_B)$	Ref.
YNiSb <sub>2</sub>	HfCuSi <sub>2</sub>	-	-	0	[50]
LaNiSb <sub>2</sub>	ZrCuSi <sub>2</sub>	-	-	0	[45]
CeNiSb <sub>2</sub>	ZrCuSi <sub>2</sub>	AFM	-39.2	2.54	[45]
PrNiSb <sub>2</sub>	HfCuSi <sub>2</sub>	AFM	-4	3.58	[45]
NdNiSb <sub>2</sub>	HfCuSi <sub>2</sub>	AFM	-12	3.62	[45]
SmNiSb <sub>2</sub>	ZrCuSi <sub>2</sub>	AFM	-0.2	0.85	[47]
GdNiSb <sub>2</sub>	HfCuSi <sub>2</sub>	AFM	-44	7.94	[45]
TbNiSb <sub>2</sub>	HfCuSi <sub>2</sub>	AFM	-44	9.72	[49]
DyNiSb <sub>2</sub>	HfCuSi <sub>2</sub>	AFM	-60	10.65	[45]
HoNiSb <sub>2</sub>	HfCuSi <sub>2</sub>	AFM	-12	10.61	[48]
ErNiSb <sub>2</sub>	HfCuSi <sub>2</sub>	AFM	-7	9.58	[50]

Tabla 2.2: Tipo de estructura y orden magnético, temperatura de Curie y momento magnético en RNiSb<sub>2</sub> con R=Y,La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er.

eléctrico y estructurales interesantes. El descubrimiento de magneto resistencia colosal en  $Eu_{14}MnSb_{11}$  a  $5K$  y  $5T$  motivó el estudio de esta familia de compuestos. Las estructuras del tipo  $LnNiSb_2$  (Ln=Ce – Nd, Sm, Gd - Ho) cristalizan con el tipo P4/nmm con estructura  $ZrCuSi_2$  o  $HfCuSi_2$ . Cuando Ln= Y, Gd-Er la estructura consiste en capas de tetraedros de  $NiSb_4$  y capas hexagonales de Sb y un átomo lantánido. Muestras de alta pureza pueden ser fácilmente producidas fundiendo cantidades estequiométricas de Ln, Ni y Sb con exceso del 10% (1:1:2 + 10%) mediante horno de arco en atmosfera inerte (Ar). Un tratamiento térmico secundario en horno eléctrico hasta 1000 °C durante una o dos noches con templado al agua asegura un recocido de buena calidad. Las propiedades magnéticas revelan un comportamiento antiferromagnético para la mayoría de compuestos, y en algunos casos (Ce) el ordenamiento resultante es ferromagnético. En la tabla 2.2 se presentan las características más importantes de los miembros más estudiados de la familia  $LnNiSb_2$ . YNiSb<sub>2</sub> no se ordena magnéticamente al igual que LaNiSb<sub>2</sub>. Esto sugiere que el comportamiento magnético de estos compuestos se debe solamente a magnetismo vinculado a los lantánidos en la estructura.

# Bibliografía

- [1] V.L. Ginzburg and L.D. Landau, Zh. Eksp. Teor. Fiz. Vol. 20, 1064 (1950)
- [2] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, Phys. Rev. Vol. 106, 162 - 164 (1957).
- [3] LP Gor'kov. Z. Eksper. i Teor. Fiz. Vol. 36. 1918-1923.(1958)
- [4] LP Gor'kov. Soviet Physics - JETP. Vol. 9. pp. 1364-1367 (1958)
- [5] J. G. Bednorz and K. A. Müller . Z. Physik, B Vol. 64, 189-193 (1986).
- [6] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. W. Chu. Phys. Rev. Vol 156, 162-164 (1987).
- [7] H. G. von Schnering, R. Nesper. Zeits. Phys. B Cond. Mat. Vol. 83, 3 (1991)
- [8] G. Leising, O. Leitner, P. Kranebitter. Physica C: Superconductivity Vol. 153-155, 886-887 (1981)
- [9] C. W. Chu, L. Gao, F. Chen, Z. J. Huang, R. L. Meng, Y. Y. Xue Nature 365, 323-325 (1993)
- [10] "Ideas Fundamentales de la Superconductividad". Oracio Navarro, Rafael Baquero. UNAM 1era Ed. (2007)
- [11] L. Cooper. Phys. Rev. Vol. 104, 1189–1190 (1956)
- [12] S. Fujimoto, Y. Tada, N. Kawakami Physica Vol. 80, 83-87 (2009)
- [13] G. Deutscher, Rev. Mod. Phys. Vol. 77, 109 (2005).
- [14] S. Russo, M. Kroug, T. M. Klapwijk and A. F. Morpurgo, Phys. Rev. Lett. Vol. 95, (2005).
- [15] S. Gomez; W. Herrera; J. V. Niño. Rev. Col. Fís., Vol. 38, 5-8 (1998)
- [16] D.J. van Harlingen, Rev, Mod, Phys, Vol. 67, 515 (1995)
- [17] C.C. Tsuei, Science Vol. 271, 329 (1996)

- 
- [18] D. Vollardt, P. Wolffe, *The Superfluids phases of Helium*. England, 4th Edition (1990)
- [19] "Magnetism in heavy fermion system.<sup>Ed</sup>. World scientific. Harry B. Radousky England, 1st Edition (2000)
- [20] E. Bauer, G. Hilscher, H. Micher, *Phys. Rev.* Vol. 92, (2004)
- [21] P. Lejay, I. Higashi, B. Chevalier. *Mater. Res. Bull.* Vol. 115, 19 (1984)
- [22] Y. Okudaa, I. Sugitania, H. Shishidoa, *J. of Mag. Mat* Vol. 310, 563-565 (2007)
- [23] K. Togano, P. Badica, Y. Nakamori, S. Orimo, H. Takeya and K. Hirata, *Phys. Rev.* Vol. 93 (2004)
- [24] G. M. Luke, Y. Fudamoto, K. M. Kojima. *Phys. B: Cond. Mat.*, Vol. 289-290, 373-376, (2003)
- [25] Hideya Onodera, Yutaka Koshikawa, Masashi Kosaka. *J. of Mag. and Mag. Mat.* Vol. 182, 161-171 (1998)
- [26] K.J. Syua, H.H. Sunga, W.H. Lee. *Sol. State Com.* Vol. 141, 519-522 (2007)
- [27] K.J. Syu, H.H. Sung, W.H. Lee. *Sol. State Com.* Vol. 142, 230-242 (2008)
- [28] T.F. Liao, H.H. Sung, W.H. Lee. *Sol. State Com.* Vol 149, 448-452 (2009)
- [29] Kiyochiro Motoya. *J. of phys. Society of Japan.* Vol. 66, 1124-1129 (1997)
- [30] Hideya Onodera, Yasuo Yamaguchi. *J. of Mag. Mat.* Vol. 182, 161-171 (1998)
- [31] P.A. Kotsandis, J.K. Yakinthos. *Less common Met.* Vol. 152, 287 (1989)
- [32] P.A. Kotsandis, J.K. Yakinthos. *J. of Mag. Mat.* Vol. 89, (1989).
- [33] W. H. Lee, H. K. Zeng, Y. D. Yao, Y. Y. Chen. *Phys. C: Superconductivity*, Vol. 266, 138-142 (1996)
- [34] V. K. Pecharsky and L. L. Miller. *Phys. Rev. B*, Vol. 58, 11 (1998)
- [35] A. D. Hillier, J. Quintanilla, and R. Cywinski, *Phys. Rev.* Vol. 102, (2009)
- [36] M. R. Crook and R. Cywinski. *J. Phys. Cond. Mat.* Vol. 9, 1149-1158 (1997)
- [37] K.J. Syua, H.H. Sunga and W.H. Lee. *Sol. State Com.* Vol. 141, 519-522 (2007)
- [38] T.F. Liao, H.H. Sung, W.H. Lee. *Sol. State Com.* Vol 149, 448-452 (2009)

- 
- [39] Masayo Fuchigami, Kei Inumaru, Shoji Yamanaka. *J. of Alloy and Com.* Vol. 486, 621–627 (2009)
- [40] C. Dung, L. Lin, H. Chen, F. Phys. C, Vol. 282-287, 533-534 (1997)
- [41] Banani Sen, Hei Wonga, B.L. Yang, P.K., H. Iwai. *Solid-State Electronics* Vol. 53, 355–358 (2009)
- [42] Cava, R. J. et al. *Nature* Vol. 367, 148-150 (1994).
- [43] K.J. Syu, H.H. Sung, J.C. Yang, W.H. Lee, *Physica C* Vol. 470, 662–663 (2010)
- [44] Wu M. C. and C. C. Chen, *J. Ap. Phys.* Vol. 72, (1992)
- [45] Sologub, O.; Hiebl, K.; Rogl, P.; Noël, H.; Bodak, O. *J. Alloys and Com.*, Vol. 210, 153-157. (1994)
- [46] Flandorfer, H. Sologub, O. Godart, *Sol. Stata Com.*, Vol. 97, 561-565 (1997)
- [47] Thamizhavel, A. Takeuchi, T. Okubo, *Phys. Rev. B* Vol. 68 (2003)
- [48] Szytula, A, Zygmunt, A. *J. Alloys and Com.* Vol. 299, 24-26. (2000)
- [49] André, G., Bourée, F., Oleoe, A. *J. Alloys and Com.* Vol. 255, 31-42 (2007)
- [50] Crystal growth and the search for highly correlated Ternary Intermetallic Antimonides and Stanides "Thesis by L. Thomas, Southern U. and Mech. Col. (2006)

## Capítulo 3

# Metalurgia de carburos ternarios intermetálicos $RNiC_{2-x}Pn_x$ con $R = La, Y$ y $Pn = N, Sb$ .

Los carburos ternarios estudiados en esta tesis son fundamentalmente compuestos intermetálicos. Podemos definir un compuesto intermetálico como una fase que cristaliza con una estructura diferente a la estructura de sus componentes. La formación de estos materiales está gobernada principalmente por cuatro principios básicos que delimitan la probabilidad y afinidad de los reactivos a combinarse para formar dicho compuesto. El factor estructural implica una competencia entre las distintas configuraciones energéticas para cumplir con el principio de mínima energía en cada reactivo, de esta forma estructuras con alta simetría tienden a formar compuestos con menor nivel de simetría posteriormente. Los principios de geometría metálica están relacionados con la combinación de enlaces iónicos, covalentes y metálicos dentro de la estructura a formar, es decir, una estructura con combinaciones de enlaces tiende a formar estructuras en grupos con más variantes cristalográficas. La relación átomo electrón está íntimamente ligada al tipo de enlace posible y por lo tanto cambia el entorno de fuerzas externas para los electrones de conducción dentro de la estructura. La relación de tamaños atómicos está ligada al tamaño y distancias interatómicas dentro de la estructura a formar. Esta última relación fue descrita por la relación de solubilidad de Vegard que indica una relación lineal entre la solubilidad del soluto y los parámetros de red de la solución.

El conocimiento del diagrama de fases en la formación de estos compuestos es de gran utilidad debido a que se pueden visualizar las condiciones alotrópicas de las posibles aleaciones así como la posibilidad de producir el material de manera monocristali-

na. Sin embargo no existe actualmente un diagrama de fases que permita extraer esta información para la familia de compuestos estudiados en el presente trabajo. Otro de los problemas básicos en el estudio de las fases cristalinas de los compuestos intermetálicos en general es la calidad metalúrgica de las muestras fabricadas. La calidad de los productos finales juega un papel importante en las propiedades estructurales, magnéticas y de transporte. Este problema tiene dos causas principales las cuales deben ser estudiadas y eliminadas en lo posible:

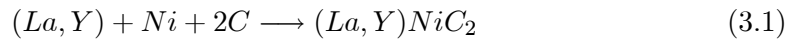
1. **Inhomogeneidades en el producto.** Es común encontrar que la deficiencia de pureza en uno o más reactivos provoca defectos en la red cristalina y por ende las propiedades intrínsecas del material se pueden ver disminuidas o alteradas. La inclusión de carbono y antimonio dentro de la estructura supone una pérdida latente en la preparación de los compuestos estudiados ya que bajo las técnicas comunes de preparación se registra normalmente evaporación de Carbono como medio aislante y de evaporación por medio de la coordinación con átomos de Oxígeno presentes como impurezas en la atmosfera. El antimonio presenta un comportamiento más acentuado debido a su bajo punto de fusión y de evaporación (630 y 1380 K respectivamente) y tiende a oxidarse fácilmente en altas temperaturas. Las medidas de precaución adoptadas de manera regular es la introducción de exceso controlado para los reactivo volátiles o altamente reactivos. De esta manera se puede compensar la pérdida sistemáticamente con excesos diseñados para mantener una estequiometria cercana a la deseada.
2. **Presencia de segundas fases.** La presencia de fases secundarias afecta generalmente de manera profunda las propiedades electrónicas de los compuestos intermetalicos y específicamente del estado superconductor. Una síntesis no adecuada puede favorecer la formación mayoritaria de fases no deseadas. En la producción de compuestos intermetalicos con alto punto de fusión el problema puede llegar a ser importante, especialmente en las familias de compuestos involucrando elementos de la familia III y IV de la tabla periódica como tungsteno zirconio y tantalio. La formación de carburos como fase secundaria es la más común a temperaturas superiores a los 1800 °C. Es esencial encontrar un tratamiento adecuado para la síntesis del compuesto. Comúnmente las síntesis de estas aleaciones intermetálicas están formadas de dos pasos fundamentales. Como tratamiento primario se somete a la materia prima a un procedimiento de fundido por encima de la temperatura de fusión, fundiendo hasta que los componentes se han mezclado en una masa final. La segunda etapa consiste en un

calentamiento progresivo y lento que permite al sintetizado un acomodo estructural más eficiente, removiendo esfuerzos y defectos en la red. A este proceso se le llama recocido. Cuando las fases deseadas se obtienen a altas temperaturas el recocido debe ir acompañado de un templado desde la temperatura máxima para asegurar la presencia de la fase deseada.

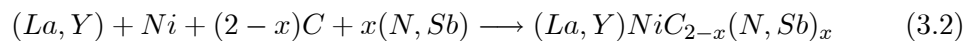
Tomando en cuenta los aspectos básicos y la literatura relacionada con el tema se presentan a continuación los procesos metalúrgicos seguidos en esta tesis para la síntesis de los compuestos  $RNiC_{2-x}Pn_x$  y los equipos seleccionados para su caracterización estructural y magnética.

### **3.1. Aspectos metalúrgicos en la formación de $RNiC_{2-x}Pn_x$**

Lingotes de  $LaNiC_2$  y  $YNiC_2$  fueron sintetizados sistemáticamente basándose en los diagramas ternarios de fase con proyección por encima de la línea “liquidus”. Bajo este esquema de enfriamiento rápido en la zona de concentración apropiada se puede obtener la fase deseada favorecida ampliamente si se parte de un líquido homogéneo. La reacción química deseada se expresa mediante la ecuación 3.1 como sigue:



y para la síntesis de los sistemas  $RNiC_{2-x}Pn_x$  con  $R = La, Y$  y  $Pn = N, Sb$  se consideró la ecuación 3.2 como sigue:



La propuesta de fórmula se tomó a partir de las estequiometrías propuestas para la síntesis de  $RNi_2B_2C$  con  $R = Y, Lu, Pr$  [1] bajo la técnica de crisol frío. De esta forma se seleccionaron los siguientes reactivos:

- Lantano en trozos. Metal de Pureza 99.9% sumergido en aceite mineral. Aldrich.
- Itrio en trozos. Metal de pureza 99.9% bajo atmosfera inerte. Aldrich
- Niquel en polvo. Metal de pureza 99.99%. Stream Chemicals
- Grafito en polvo. Metal no activado (Natural) de pureza 99.9995%. Alfa aesar
- Antimonio en piezas. Metal de pureza 99.999%. Aldrich

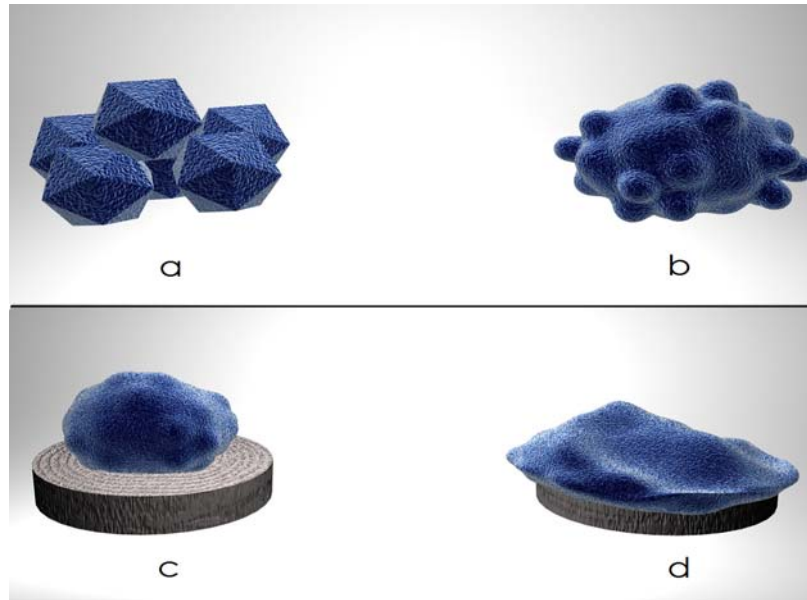


Figura 3.1: Técnica del escudo. En la primera etapa (arriba) se combinan los trozos del metal fundente (a) para formar la placa protectora (b). En la segunda etapa (abajo) esta placa es colocada encima de la pastilla y es derretida bajo el arco eléctrico, protegiendo los reactivos volátiles

### 3.1.1. Método de fundido

Se calcularon porciones estequiométricas de lantano, níquel y carbono (1:1:2), las cuales fueron pesadas para producir muestras de aproximadamente 600 mg. Los reactivos en polvo fueron mezclados varias veces manualmente mediante un mortero de ágata. Un ligero exceso de grafito (<5mg) fue introducido para compensar la pérdida resultante del impacto del plasma sobre la muestra. La mezcla resultante fue comprimida con 1 tonelada en forma de pastilla con un diámetro de 8mm y aprox. 3 mm de espesor. La pastilla junto con los trozos de lantano fueron fundidos bajo una nueva técnica llamada **fundido con escudo**.

Esta técnica consiste en crear una capa de metal líquido que proteja a los reactivos volátiles de la totalidad de la corriente que pasa a través de la muestra. Este procedimiento consiste en dos etapas. En la primera etapa (3.1 a, b), el metal que funciona como escudo se funde previamente con corriente baja y se utiliza un electrodo de aleación tungsteno (90%)-Torio (10%) modificado para presentar carencia parcial de punta. De esta manera se logra deformar el lingote de metal en una placa alargada la cual se debe derretir por ambos lados. En la segunda etapa(3.1c, d), se coloca la placa de Metal encima de los demás reactivos dentro de la pastilla que se



desea proteger. Con el plasma formado, se posiciona rápidamente el electrodo sobre la placa protectora y se sostiene hasta fundirla de manera uniforme encima de la pastilla. De esta forma los reactivos volátiles quedan encerrados entre el metal fundido y el crisol de cobre. Se recomienda la utilización de un electrodo afilado para minimizar la posibilidad de exponer la pastilla al contacto con el plasma. El metal fundido actúa como fundente e incorpora la pastilla en la mezcla mientras se difunde por toda la superficie y conecta el plasma con el crisol. Después de pocos minutos la pastilla y el metal fundente se mezclan en su totalidad y se forma el botón característico por fundición en arco. Se recomienda mantener el arco encendido por lo menos 5 min adicionales sin cambiar la corriente para estabilizar el gradiente de temperatura y después apagar súbitamente el arco para que se favorezca el templado de la fase deseada en las muestras. Estos botones deben ser volteados y fundidos al menos 3 veces con el fin de homogeneizarlos y propiciar la formación policristales de una sola fase. Series de  $LaNiC_{2-x}N_\delta$ ,  $YNiC_{2-x}N_\delta$ ,  $LaNiC_{2-x}Sb_x$  y  $YNiC_{2-x}Sb_x$  fueron sintetizados bajo esta técnica.

### 3.1.2. Síntesis de $RNiC_{2-x}N_\delta$ con $R = La, Y$

Para la síntesis de  $RNiC_{2-x}N_\delta$  con  $R = La, Y$  se utilizó el proceso de fundido mediante escudo y para la nitrogenación mediante horno de arco se probaron dos procesos. El primer proceso es el utilizado comúnmente para la nitrogenación mediante arco. En esta técnica se funde la muestra en atmosfera inerte (Ar, He). Una vez obtenido el botón, se introduce atmosfera de Nitrógeno y se funde nuevamente la muestra. El segundo método consiste en fundir la muestra con la técnica de escudo bajo una mezcla de flujos de argón y nitrógeno. Las proporciones de la mezcla cambian de manera progresiva durante todo el proceso. Cuando las muestras están en la primera fase del fundido, la mezcla contiene 90 % argón y 10 % nitrógeno. Una vez que las muestras han sido fundidas totalmente, la mezcla sube la concentración de nitrógeno al 20 % para fundir la muestra nuevamente volteándola para asegurar su homogeneidad. Al utilizar el primer proceso de nitrogenación se observó una fuerte liberación exotérmica de energía al aplicar el arco a las muestras fundidas previamente en argón. Esta reacción consistía en la expulsión de pequeñas gotas del material en varias direcciones como si se tratase de una ebullición repentina del liquido fundido. Este comportamiento también se ha observado en la síntesis de  $La_3Ni_2B_2N_3$  y cristales de  $LaN$  pero nunca se ha estudiado de manera detallada a pesar de ser un aspecto que influye terminantemente tanto en la estequiometría deseada como en las propiedades magnéticas de este tipo de nitrogenados. En trabajos más recientes no se encuentra referencia a este fenómeno y no se dan detalles acerca de los pesos iniciales y finales de las muestras nitroge-

Formula	$NiC_{2-x}N_\delta$ (mg)	Ln (mg)	inicial (mg)	Final (mg)	perdida (%)
<i>LaNiC<sub>2-x</sub>N<sub>δ</sub></i>					
x= 0	248	400	648	628	3.1
x= 0.1	249	401	650	621	2.4
x= 0.2	238	396	637	602	3.7
x= 0.3	230	397	632	617	2.7
x= 0.4	220	397	620	610	1.5
<i>YNiC<sub>2-x</sub>N<sub>δ</sub></i>					
x= 0	190	200	390	387	0.76
x= 0.1	184	200	384	383	0.26
x= 0.2	181	200	381	379	0.52
x= 0.3	178	200	378	371	1.85
x= 0.4	175	200	375	362	3.46

Tabla 3.1: Medidas en peso de los reactivos iniciales, compuestos resultantes y porcentajes de pérdida total de masa para la serie

nadas. El segundo método condujo a resultados de mejor calidad tanto en pérdida de masa final como en las propiedades magnéticas de ambos compuestos. Las muestras obtenidas fueron fundidas 4 veces aumentando 10 % en la concentración de nitrógeno hasta alcanzar una mezcla final de 50 % Argón y 50 % nitrógeno. Diversas series de  $LaNiC_{2-x}N_y$  y  $YNiC_{2-x}N_z$  fueron sintetizadas bajo este método y pesadas hasta obtener muestras que contenían solo la fase deseada. En la tabla 3.1 se presentan los pesos iniciales y finales de los reactivos, así como también el porcentaje de pérdida de masa durante el fundido.

Los botones resultantes adquieren una forma semiesférica con textura metálica uniforme. Al moler las muestras para su manipulación, se notó un aumento sustancial en la dureza y resistencia a fracturas, sin embargo no se hicieron pruebas de dureza para cuantificar el cambio de estas propiedades. Este cambio resulta lógico si se toma en cuenta que normalmente se usa la nitrógenación atmosférica [6] o electrolítica [7] en altas temperaturas para endurecer la superficie de piezas industriales a base de hierro.

Las pérdidas de masa durante la síntesis con la mezcla de gases argón y nitrógeno son menores al 5 % en todos los casos. De las figuras 3.2 y 3.3 se observó tendencias de pérdida de masa 50 % menores en comparación con muestras anteriormente reportadas con lantano [3], donde la pérdida de masa promedio superó el 15 % de masa total. Es probable que esto suceda debido a la reacción del nitrógeno ionizado a temperaturas muy por encima de su energía de atomización. Es sabido que el nitrógeno tiende a formar azidas inestables con el hierro y níquel como una reacción parasita que rápidamente se destruye al formarse de nueva cuenta la molécula  $N_2$  hacia el final del proceso de calentamiento. El nitrógeno podría formar acidas con el lantano y el

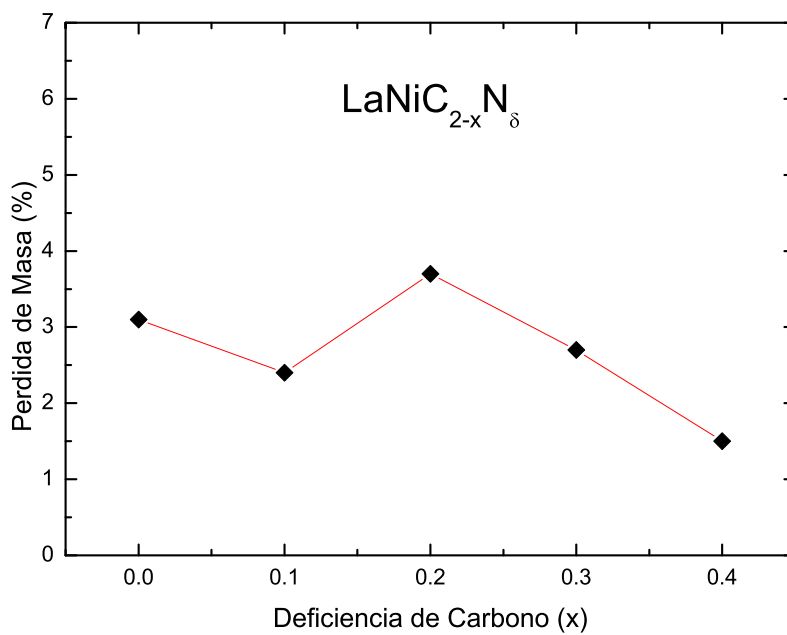


Figura 3.2: Perdida de masa con respecto a la concentración de carbono en la serie  $LaNiC_{2-x}N_{\delta}$ .

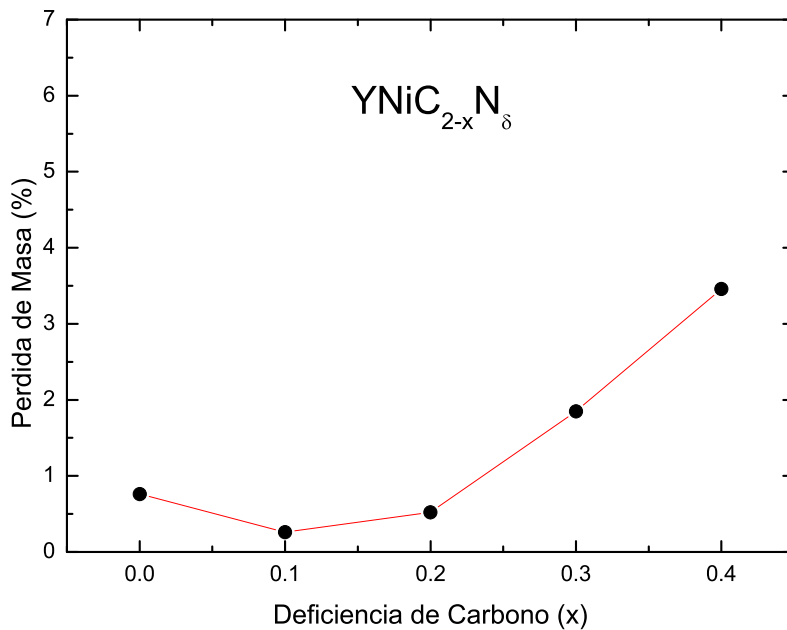


Figura 3.3: Perdida de masa con respecto a la concentración de carbono en la serie  $YNiC_{2-x}N_{\delta}$ .

níquel, las cuales reaccionarían de manera violenta al desplazarse de la zona del plasma para formar de nuevo moléculas de  $N_2$ . La mezcla variable de Argón y Nitrógeno reduce la posibilidad de formación de azidas, al limitar la cantidad de iones de nitrógeno disponibles para reaccionar violentamente en la superficie del compuesto sin perder corriente transportada a través de la muestra porque se tiene argón ionizado. Otra posibilidad es la formación de  $NO_2$  con óxidos de lantano y níquel que después reacciona violentamente al llegar a la superficie de la muestra. Sin embargo no se profundizó el estudio del comportamiento de las muestras bajo esta mezcla pues no era el objetivo de esta tesis. Las muestras obtenidas con el primer tratamiento no fueron reportadas en este trabajo debido a su pobre calidad cristalográfica y poco material superconductor. Para las muestras con lantano se aprecia una pérdida de masa constante durante todo el intervalo de concentraciones de carbono y refleja la sistemática del proceso de fundido llevado a cabo. Para las muestras con itrio se puede observar un aumento en la pérdida con respecto a la deficiencia de carbono después de fundirlas. Este comportamiento está muy ligado a la temperatura de fusión de itrio ya que a diferencia del lantano, el fundido se llevó a cabo con una corriente del 30 a 40 % mayor que en el primer caso, además de necesitar el doble de tiempo para formar el botón debido a su mayor temperatura de fusión y menor conductividad eléctrica.

De la literatura, se seleccionaron dos tratamientos secundarios de acuerdo con las condiciones de síntesis y los parámetros de temperatura que se podían alcanzar en el laboratorio. El primero [4] consiste en sellar los botones fundidos envueltos en papel de tantalio dentro de una ampollita de cuarzo al vacío ( $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  torr) calentarlo a  $1000^\circ C$  por siete días y por último realizar un templado con agua a temperatura ambiente. El segundo tratamiento [5] consiste en calentar las ampollitas selladas en argón a  $1000^\circ C$  durante siete días y dejar enfriar apagando el horno sin realizar ningún tipo de templado. Los resultados del primer tratamiento provocaron una ligera oxidación en la superficie de las muestras y se aprecian impurezas de compuestos binarios del sistema lantano - níquel y por lo tanto no se consideraron más muestras para este proceso. El segundo tratamiento disminuyó la oxidación de las muestras y la calidad cristalográfica no disminuyó con respecto a los botones sin recocer, sin embargo las propiedades superconductoras se vieron disminuidas y se concluyó que el tratamiento no es benéfico para la síntesis de las muestras nitrogenadas. Se realizaron análisis termogravimétricos (TGA) bajo  $N_2$  en trozos de 10mg de muestras de  $LaNiC_2$  sintetizadas en horno de arco con y sin nitrógeno para determinar sus comportamiento en masa bajo un tratamiento secundario. La fig. 3.4 muestra los resultados obtenidos con una velocidad de calentamiento de  $5^\circ C/\text{mín.}$ , los cuales mostraron claramente que las muestras que fueron previamente nitrogenadas por el plasma de nitrógeno, aumentaron hasta un 5 % su masa al calentarse en una atmósfera de nitrógeno. Las muestras que no fueron nitro-

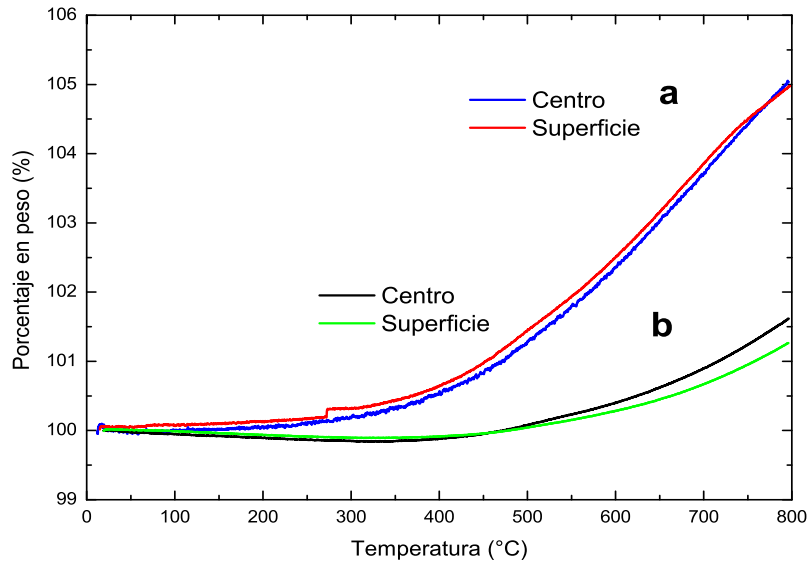


Figura 3.4: Comportamiento en TGA de muestras de 10 mg de  $LaNiC_2$  nitrogenado (a) y sin nitrogenar (b) tomadas de sus centros y superficies.

genadas previamente aumentaron hasta en un 1% su masa en las mismas condiciones. Esto sugiere que las muestras previamente nitrogenadas tienden a aceptar una mayor cantidad de nitrógeno que aquellas que no contienen nitrógeno. Se sometió un trozo de muestra de aprox. 10 mg a dos tratamientos sucesivos de TGA en las mismas condiciones de calentamiento. Al someter una muestra previamente nitrogenada al TGA el resultado (fig. 3.5) mostró claramente que la muestra sometida al primer tratamiento absorbió 5% de su masa en nitrógeno. Al someterla al segundo tratamiento su peso inicial (100.55%) indica que solo se mantuvo una fracción de la ganancia en masa al enfriar a 30°C. El segundo calentamiento provoca una pérdida de nitrógeno en el material de hasta el 2% en 800°C, lo cual puede explicar la pérdida de las propiedades superconductoras con los tratamientos secundarios aplicados anteriormente. Debido a que el equipo no era capaz de realizar un templado bajo la atmósfera de nitrógeno no se pudo investigar el efecto de un templado en las muestras que aumentaron su peso. Con estos resultados se probó un tercer tratamiento a partir de los dos anteriores que consiste en calentar las ampollas selladas en atmósfera de nitrógeno tres días a 1000°C con un calentamiento de 5°C/mín con y sin templado a temperatura ambiente. Los resultados mostraron la formación de  $La_2C_3$  y  $LaNi_{2,3}$  como fases secundarias y por lo tanto hubo una destrucción parcial las propiedades superconductoras del material. De esta forma se abandonó la idea de aplicar un tratamiento secundario a las muestras sintetizadas en el horno de arco ya que su calidad cristalográfica es suficiente para determinar que se obtuvo la fase deseada y determinar sus parámetros de red.

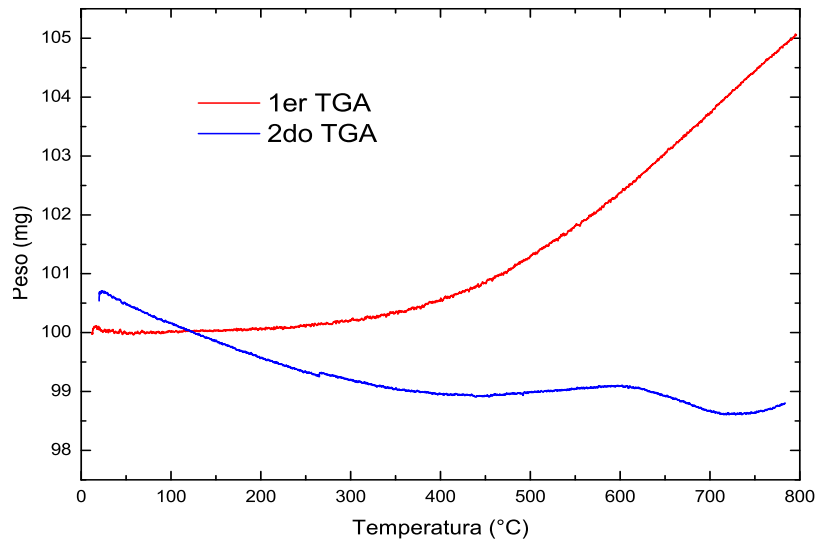


Figura 3.5: Comportamiento de  $LaNiC_2$  nitrogenado previamente en horno de arco sometida en dos ocasiones a TGA.

### 3.1.3. Síntesis de $RNiC_{2-x}Sb_x$ con $R = La, Y$

Para la síntesis de  $RNiC_{2-x}Sb_x$  con  $R = La, Y$  se utilizó el proceso de fundido mediante escudo el cual fué suficiente para la incorporación del antimonio dentro de la mezcla líquida sin presentar la pérdida de masa presente de manera habitual cuando se sintetizan compuestos mediante horno de arco. Los botones resultantes fueron volteados y se fundieron nuevamente cinco veces manteniendo prendido el equipo el tiempo necesario para que el carbono y el antimonio se mezclaran de manera adecuada con el lantano y níquel líquidos. En la síntesis de estos compuestos no se presentó ningún fenómeno exotérmico parecido a los casos con nitrógeno. Los resultados de la síntesis se presentan en la tabla 3.2 que muestra las proporciones en peso de los reactivos iniciales y los compuestos finales incluyendo el porcentaje de masa perdida durante el fundido. Los botones resultantes 3.6 adquieren una forma semiesférica con textura metálica uniforme que se oscurece, y al tratar de molerlos se presentó un cambio sustancial en la dureza, de manera similar a las muestras con nitrógeno. Las graficas de las pérdidas totales de masa después del proceso de fundido respecto a la composición se presentan en la fig.3.7 y 3.8. Los resultados indican que en promedio las pérdidas de masa son menores al 1% y no se observa un incremento apreciable en toda la serie, además la tendencia decreciente es consistente en ambos casos, con una pendiente pequeña, la cual sugiere que la cantidad de antimonio introducida en las muestras se conserva así como no hay pérdida general en las cantidades de los demás reactivos iniciales. La dureza y resistencia a las fracturas aumenta para muestras con

Formula	NiC <sub>2-x</sub> Sb <sub>x</sub> (mg)	Ln (mg)	inicial (mg)	Final (mg)	perdida (%)
<i>LaNiC<sub>2-x</sub>Sb<sub>x</sub></i>					
x= 0.02	250	409	660	652	1.06
x= 0.04	259	415	675	674	0.04
x= 0.06	260	404	663	676	0.8
x= 0.08	269	409	678	674	0.5
x= 0.10	283	414	694	688	0.7
<i>YNiC<sub>2-x</sub>Sb<sub>x</sub></i>					
x= 0.02	399	409	801	772	3.37
x= 0.04	384	392	777	756	2.44
x= 0.06	415	414	828	807	2.6
x= 0.08	428	416	843	816	3.2
x= 0.10	430	408	836	821	1.8

Tabla 3.2: Medidas en peso de los reactivos iniciales, compuestos resultantes y porcentajes de perdida total de masa para la serie

mayor contenido de antimonio. Las muestras de  $YNiC_{2-x}Sb_x$  tienden a cambiar de un color cobre a gris plata mientras que las muestras de  $LaNiC_{2-x}Sb_x$  pierden el brillo metálico y oscurecen con la introducción de antimonio. De la literatura se tomaron dos tratamientos térmicos posible para mejorar la calidad cristalográfica de las muestras finales. En el primer tratamiento, el cual fue utilizado para la síntesis de  $LaNiC_2$  en 1996 [8], se sellaron las muestras en vacío y se calentaron a  $1000^\circ C$  por siete días con un templado a temperatura ambiente. Las muestras con mayor cantidad de antimonio se degradaron fuertemente incluyendo grandes pérdidas de masa y por lo tanto se descartó este tratamiento para futuras muestras. En el segundo tratamiento [9], se obtuvieron muestras con menos degradación recociendo los botones a  $850^\circ C$  durante tres días en tubos de cuarzo sellados en atmosfera de argón sin realizar templado. En todos los casos se notó la formación de fases secundarias y en general la calidad cristalográfica y superconductor de las muestras empeoró con los tratamientos seleccionados, por lo tanto se abandonó la idea de un tratamiento secundario.

### 3.2. Caracterización estructural

La caracterización estructural se realizó con un difractómetro de rayos x para polvos. Se trata de un difractómetro marca Bruker AXS, modelo D8.con detector de Cu y configuración paralela Theta/2 Theta. La configuración del programa utilizado para el muestreo de datos incluye:

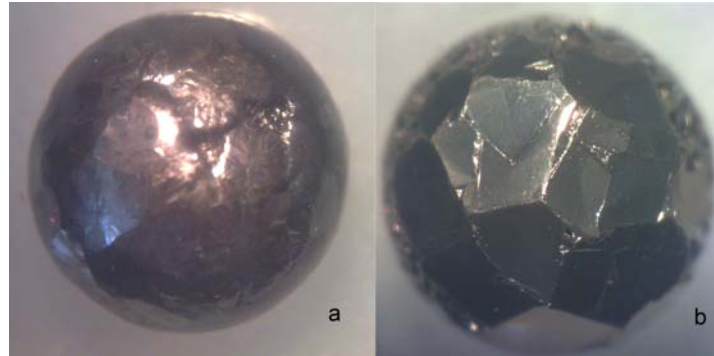


Figura 3.6: Muestras finales de  $LaNiC_{1.9}Sb_{0.1}$  (a) y  $YNiC_{1.9}Sb_{0.1}$  (b).

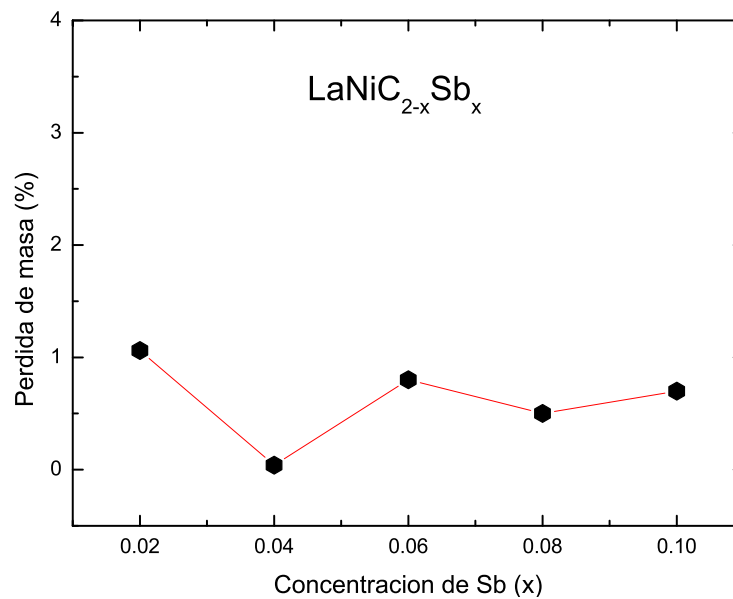


Figura 3.7: Pérdida de masa con respecto a la concentración de Sb en la serie  $LaNiC_{2-x}Sb_x$  con  $x = 0.02$  a  $0.1$ .



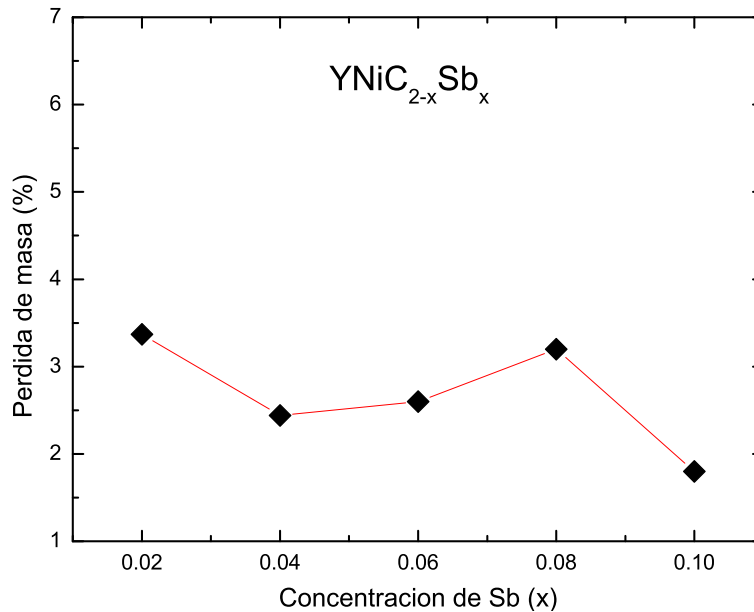


Figura 3.8: Pérdida de masa con respecto a la concentración de Sb en la serie  $YNiC_{2-x}Sb_x$  con  $x = 0.02$  a  $0.1$ .

- Configuración: Paralela, Acoplado, Anodo de Cu.
- Configuración del Goniómetro Horizontal: 2 theta.
- Rotación del Absorbente desactivado
- Rendija Soller  $0.12^\circ$  para óptica de haz paralelo
- 2 theta inicial:  $10.000^\circ$ , 2 theta final:  $90.004^\circ$
- Tamaño de paso:  $0.012^\circ$
- Tiempo de paso: 0.6 s.
- Tiempo total: 01 hr 6 min. 41 s.

Las muestras fueron cuidadosamente molidas hasta formar un polvo fino de color negro, del cual una porción fue adherida al portamuestras con cinta de doble cara adhesiva. Los patrones de difracción obtenidos fueron analizados en las bases de datos ICDD 2003 v.2.4 PDF 1 y PDF 2.[10]. En todos los casos se utilizó el mismo portamuestras y los estudios de rayos x se realizaron a temperatura ambiente ( $\sim 25^\circ C$ ). A continuación se presentan los resultados más representativos de las series  $RNiC_{2-x}N_\delta$  y  $RNiC_{2-x}Sb_x$  con  $R = La, Y$ .

### 3.2.1. Difracción de rayos X en $RNiC_{2-x}N_\delta$ con $R=La, Y$ .

La Fig. 3.9 muestra los patrones de difracción obtenidos para diferentes muestras de la serie  $LaNiC_{2-x}N_\delta$  con valores de  $x = 0, 0.1, 0.3, 0.4$ . Los picos característicos de  $LaNiC_2$  ( $x = 0$ ) se muestran indexados como referencia para comparar respecto a las muestras sintetizadas bajo nitrógeno con diferentes concentraciones de carbono. Los picos marcados con un asterisco corresponden a impurezas de  $La_2Ni_5C_3$  ( $27.30^\circ, 28.18^\circ, 29.33^\circ, 32.71^\circ, 34.02^\circ$ ) el cual presenta un comportamiento ferromagnético con una temperatura de transición en  $T = 2.3 K$  y grafito ( $26.08^\circ$ ) que tiene el comportamiento típico de un semiconductor. Hacia las muestras con mayor deficiencia de carbono ( $x \geq 0.3$ ) se puede apreciar una disminución en la intensidad de los picos característicos de la estructura ortorrómbica así como la aparición de las fases secundarias mencionadas. Esto se debe a que se ha superado el límite de tolerancia estructural al aumento de defectos en los sitios del carbono. En particular la tendencia del carbono a aparecer en pequeñas cantidades como impureza se ha reportado en las series de sustituciones  $La_{1-x}Th_xNiC_2$  y  $Y_{1-x}Th_xNiC_2$  así como en la sustitución  $LaNi_{1-x}Cu_xC_2$ . La Fig. 3.10 muestra los patrones de difracción obtenidos para diferentes muestras de la serie  $YNiC_{2-x}N_\delta$  con valores de  $x = 0, 0.1, 0.3, 0.4$ . De manera similar se comparan los resultados obtenidos con el patrón de difracción obtenido ( $x = 0$ ) para  $YNiC_2$ . Los picos marcados con un asterisco fueron identificados como impurezas de grafito ( $26.06^\circ$ ) y nitruro de itrio ( $28.20^\circ, 31.83^\circ, 36.87^\circ$ ) en pequeñas cantidades. Los nitruros de la familia  $RN$  tales como el  $LaN$ ,  $YN$  y  $ScN$  se encuentran normalmente como residuos en la nitruración de aleaciones metálicas de baja pureza para uso industrial. Estos compuestos con estructura NaCl se vuelven superconductores a  $0.69 K$  y  $0.75 K$  para el lantano e itrio respectivamente. Para determinar si la introducción de nitrógeno dentro de la estructura cambiaba las dimensiones de la estructura se analizaron los patrones de difracción con el paquete de programas para análisis cristalográfico de polvos FULLPROOF. Los resultados obtenidos muestran una estructura ortorrómbica con grupo espacial identificado Amm2 y con parámetros de red  $a = 3.956$ ,  $b = 4.557$  y  $c = 6.197$ . En ninguno de los casos anteriores se notó un patrón de cambio consistente o sustancial de los parámetros de red y por lo tanto del volumen de la celda. Los patrones de difracción completos obtenidos para las series completas se muestran en las fig. 5.1 y 5.2 el apéndice 1.

La Fig. 3.10 muestra los patrones de difracción obtenidos para diferentes muestras de la serie  $YNiC_{2-x}N_\delta$  con valores de  $x = 0, 0.1, 0.3, 0.4$ . De manera similar se comparan los resultados obtenidos con el patrón de difracción obtenido para  $YNiC_2$  ( $x=0$ ). Los picos marcados con un asterisco fueron identificados como impurezas de

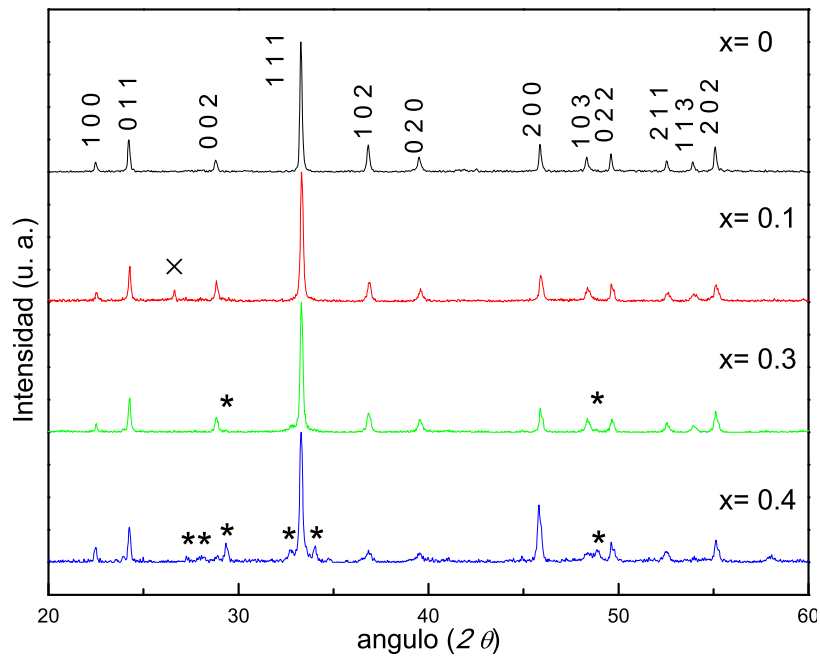


Figura 3.9: Patrones de difracción en rayos X para  $LaNiC_{2-x}N_x$  con  $x=0, 0.1, 0.3, 0.4$ . Los asteriscos marcan impurezas de  $La_2Ni_5C_3$  y grafito 2H.

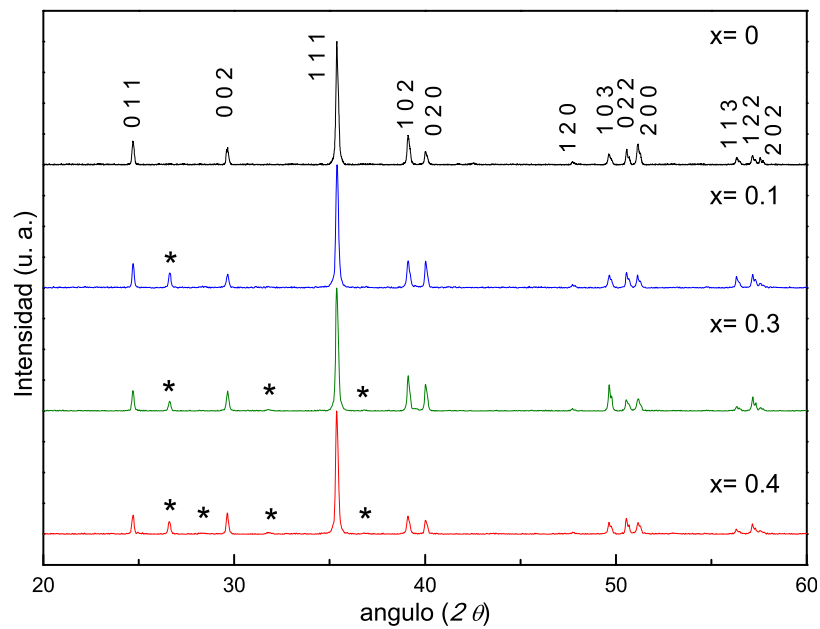


Figura 3.10: Patrones de difracción en rayos X para  $YNiC_{2-x}N_x$  con  $x=0, 0.1, 0.3, 0.4$ . Los asteriscos marcan impurezas de  $YN$  y grafito 2H.

grafito ( $26.06^\circ$ ) y nitruro de itrio ( $28.20^\circ$ ,  $31.83^\circ$ ,  $36.87^\circ$ ) en pequeñas cantidades. El nitruro de itrio es un compuesto altamente inestable, que se encuentra como fase secundaria en la nitrogenación de aleaciones metálicas con concentraciones relativamente altas de itrio y no existen estudios detallados acerca de su comportamiento magnético. Estudios recientes sugieren que se trata de un semiconductor al igual que  $LaN$  y  $ScN$  y hasta la fecha no se ha asociado con superconductividad de ningún tipo.

### 3.2.2. Difracción de rayos X en $RNiC_{2-x}Sb_x$ con $R = La, Y$ .

La Fig. 3.11 muestra los patrones de difracción obtenidos para diferentes muestras de la serie  $LaNiC_{2-x}Sb_x$  con valores de  $x = 0, 0.02, 0.06, 0.10$ . Los picos característicos de  $LaNiC_2$  ( $x = 0$ ) se muestran indexados como referencia para comparar respecto a las muestras sintetizadas con antimonio. Los picos marcados con un asterisco corresponden a impurezas de monoantimoniuro de lantano ( $32.22^\circ$ ,  $34.66^\circ$ ,  $43.81^\circ$ ,  $48.94^\circ$ ) el cual ha sido estudiado ampliamente por sus propiedades opto-electrónicas como parte de arreglos foto sensibles así como propiedades de magnetoconstricción. También se aprecia grafito ( $26.06^\circ$ ) que tiene el comportamiento típico de un semiconductor y no tiene efecto alguno en la superconductividad que presenta la fase deseada. Hacia las muestras con mayor cantidad de antimonio ( $x \geq 0.04$ ) se puede apreciar una disminución en la intensidad de los picos característicos de la estructura ortorrómbica así como la aparición de las fases secundarias mencionadas. Esto se debe a que se ha superado el límite de tolerancia estructural a la cantidad de antimonio ya que su radio iónico es menor (245 pm) que el del carbono (260 pm) con las valencias  $3^-$  y  $4^-$  respectivamente. En particular la tendencia del carbono a aparecer en pequeñas cantidades como impureza se ha reportado en las series de sustituciones  $La_{1-x}Th_xNiC_2$  y  $Y_{1-x}Th_xNiC_2$  así como en la sustitución  $LaNi_{1-x}Cu_xC_2$ . La Fig. 3.12 muestra los patrones de difracción obtenidos para diferentes muestras de la serie  $YNiC_{2-x}Sb_x$  con valores de  $x = 0, 0.02, 0.06, 0.10$ . De manera similar se comparan los resultados obtenidos con el patrón de difracción obtenido ( $x=0$ ) para  $YNiC_2$ . Los picos marcados con un asterisco fueron identificados como impurezas de grafito ( $26.06^\circ$ ) y antimoniuro de itrio ( $28.20^\circ$ ,  $31.83^\circ$ ,  $36.87^\circ$ ) en pequeñas cantidades. Para determinar si la introducción de antimonio dentro de la estructura cambiaba las dimensiones de la estructura se analizaron los patrones de difracción con el paquete de programas para análisis cristalográfico de polvos FULLPROOF. Los resultados obtenidos muestran una estructura ortorrómbica y con parámetros de red  $a = 3.949$ ,  $b = 4.559$  y  $c = 6.198$  y en ninguno de los casos anteriores se notó una modificación sustancial de los parámetros de red y por lo tanto del volumen de la celda. Los patrones de difracción completos obtenidos para las series completas se muestran en las fig. 5.3 y 5.4 del apéndice 1.

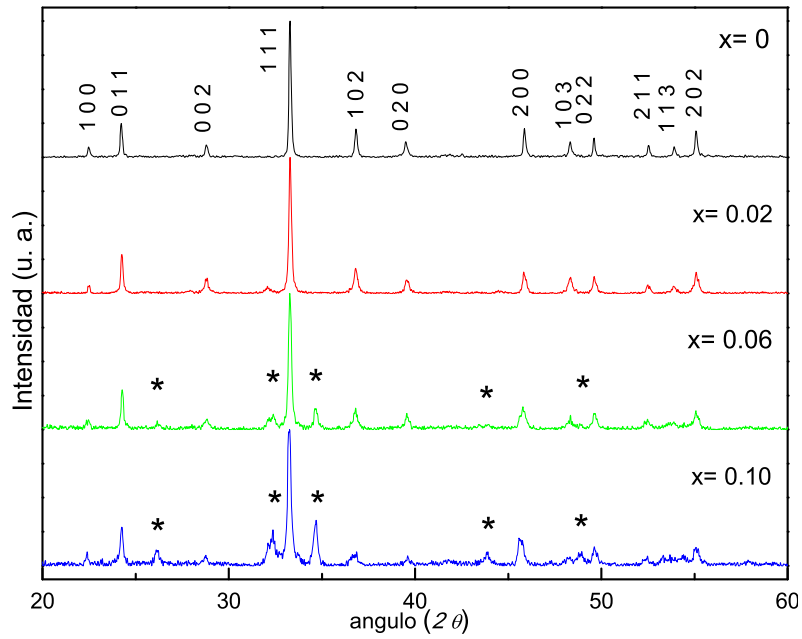


Figura 3.11: Patrones de difracción en rayos X para  $LaNiC_{2-x}Sb_x$  con  $x = 0$  a 0.10. Los asteriscos marcan impurezas de  $LaSb$  y grafito.

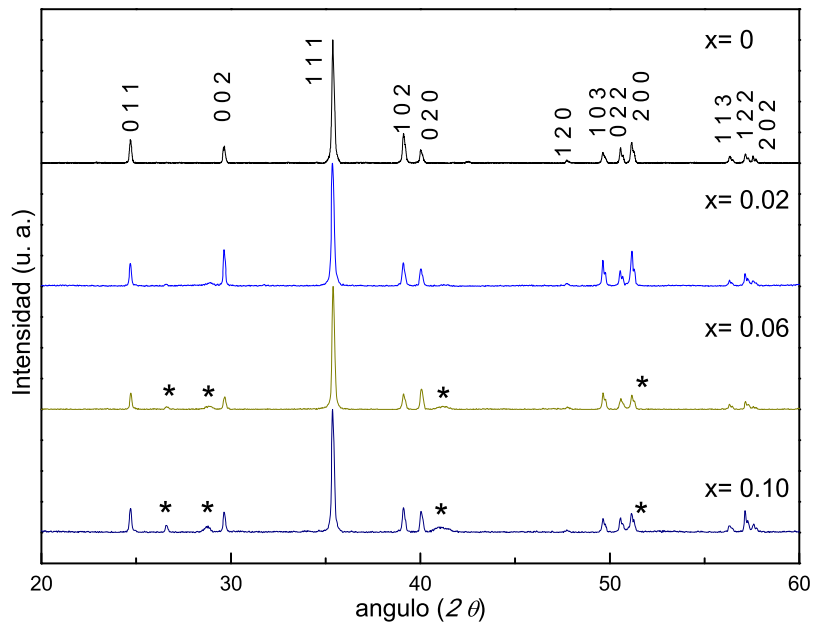


Figura 3.12: Patrones de difracción en rayos X para  $YNiC_{2-x}Sb_x$  con  $x = 0$  a 0.10. Los asteriscos marcan impurezas de  $YSb$  y grafito.

# Bibliografía

- [1] A. Durán, S. Bernès, R. Falconi, O. Laborde, M. Guillot, R. Escudero, Phys. Rev. B Vol.74 (2006)
- [2] H. Michor, R. Krendelsberger, G. Hilscher. Phys. Rev. B Vol. 54 (1996)
- [3] K.J. Syu, H.H. Sung, J.C. Yang, W.H. Lee, Phys. C, Vol 450 (2009)
- [4] W. H. Lee, H. K. Zeng, Y. D. Yao, Y. Y. Chen. Phys. C, Vol. 266, 138-142 (1996)
- [5] Kiyochiro Motoya. J. of Phys.Jan. Vol. 66, 1124-1129 (1997)
- [6] Millán Gómez, Simón . Procedimientos de Mecanizado. 4th Ed. (2006)
- [7] L. Dutrey, D. Egidi, E. De Las Heras, H. G. Svoboda y P. Corengia. Congreso SAM/CONAMET, (2007)
- [8] W. H. Lee, H. K. Zeng, Y. D. Yao, Y. Y. Chen. Physica C: Superconductivity, Volume 266, 138-142 (1996)
- [9] Lyle Thomas B.S., South. U. and Agric. College (2006)
- [10] ICDD V. 2.4, JCPDS-ICDD, (2003).

## Capítulo 4

# Propiedades magnéticas de

$RNiC_{2-x}Pn_x$  con  $R = La, Y$ , y

$Pn = N, Sb$ .

Una vez que la caracterización estructural se ha determinado, el siguiente paso es enfocarnos en la caracterización magnética de las muestras de  $LnNiC_{2-x}Pn_x$ . En este capítulo se muestran mediciones de susceptibilidad magnética ( $\chi$ ), como función de la temperatura ( $T$ ) y magnetización ( $M$ ) en función del campo aplicado ( $H$ ). Para estas mediciones se utilizó un aparato de la marca Quantum Design modelo 5S en las siguientes condiciones de operación: para mediciones de  $\chi(T)$  se aplicó un campo de una intensidad de 10 Oe. Para las medidas isotérmicas  $M(H)$  se aplicó un campo de hasta  $\pm 0.5$  T. La gama de temperaturas abarcó desde 2 hasta 20 K para las medidas  $\chi(T)$ , y de 2 hasta 4K para las medidas  $M(H)$ .

Para medir el valor de la temperatura crítica superconductor se tomaron dos criterios (fig. 4.1) de medición:  $T_{on}$  se definió como la intersección entre las rectas  $\chi = 0$  y un ajuste lineal en la transición superconductor, y  $T_{mid}$  se definió como la temperatura correspondiente a la mitad del mínimo de  $\chi(T)$ . Para medir el valor del campo crítico  $H_{c1}$  se tomó en cuenta una comparación de las graficas obtenidas con una línea recta dentro del intervalo  $M(H) \in [0, 100 \text{ Oe}]$ , y el valor es tomado en el último punto de la grafica que coincide con dicha línea, como se muestra en la fig. 4.2 a. El error es la mitad de la distancia hacia el siguiente punto. Para obtener los valores del campo crítico  $H_{c2}$  se tomaron los puntos donde la curva intersectaba el eje x, es decir, donde  $M(H) = 0$ , como se muestra en la fig. 4.2 b. El error de medición es el promedio de las distancias de la intersección a los puntos más cercanos en el eje x.

Para extrapolar los valores de campos críticos  $H_{c1}(0)$  y  $H_{c2}(0)$  de los datos obtenidos,

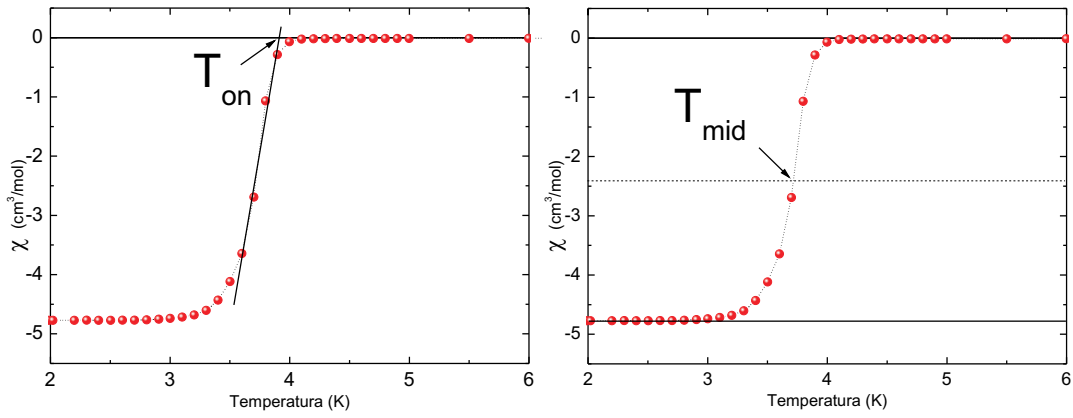


Figura 4.1: Método de medición para  $T_{on}$  y  $T_{mid}$  de las gráficas de  $\chi(T)$ .

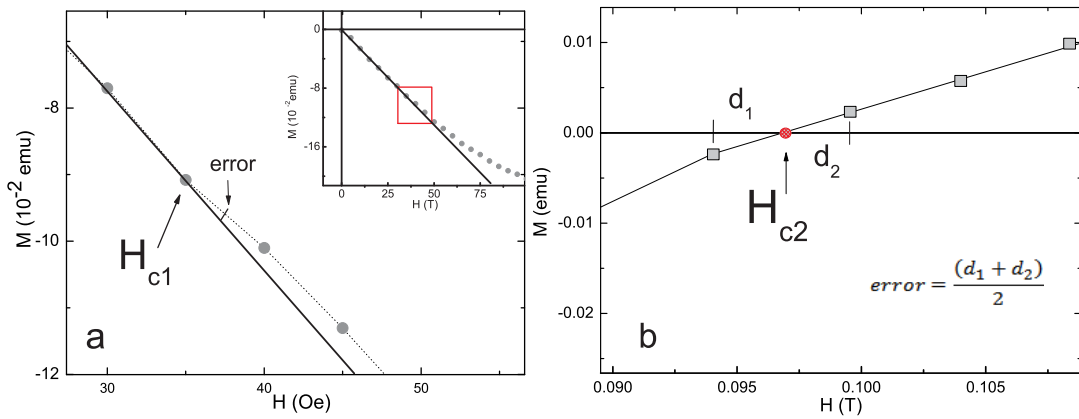


Figura 4.2: Método de medición para  $H_{c1}$  (a) y  $H_{c2}$  (b) de las gráficas de  $M(H)$ .



se realizó un ajuste con las ecuaciones empíricas 4.1 y 4.2.

$$H_{c1}(T) = H_{c1}(0) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (4.1)$$

$$H_{c2}(T) = H_{c2}(0) \left[ \left( 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right) \times \left( 1 + \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right) \right] \quad (4.2)$$

Con el fin de comparar los resultados obtenidos de la extrapolación para  $H_{c2}(0)$  se tomó en cuenta la teoría Werthamer-Helfand-Hohenberg (WHH) para los superconductores tipo II. De acuerdo con esta teoría, el valor para  $H_{c2}(0)$  se puede extrapolar usando la variación de  $H_{c2}(T)$  con respecto a la temperatura para valores cercanos a la temperatura crítica, en la ecuación 4.3.

$$H_{c2}(0) = -0.693T_c \left( \frac{dH_{c2}}{dT} \right)_{T \sim T_c} \quad (4.3)$$

A partir de la teoría Ginzburg-Landau se calcularon los parámetros  $\xi_{GL}(0)$ ,  $\lambda_{GL}(0)$  y  $\kappa(0)$  de las ecuaciones 4.4, 4.6 y 4.5.

$$H_{c2}(0) = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_{GL}(0)^2} \quad (4.4)$$

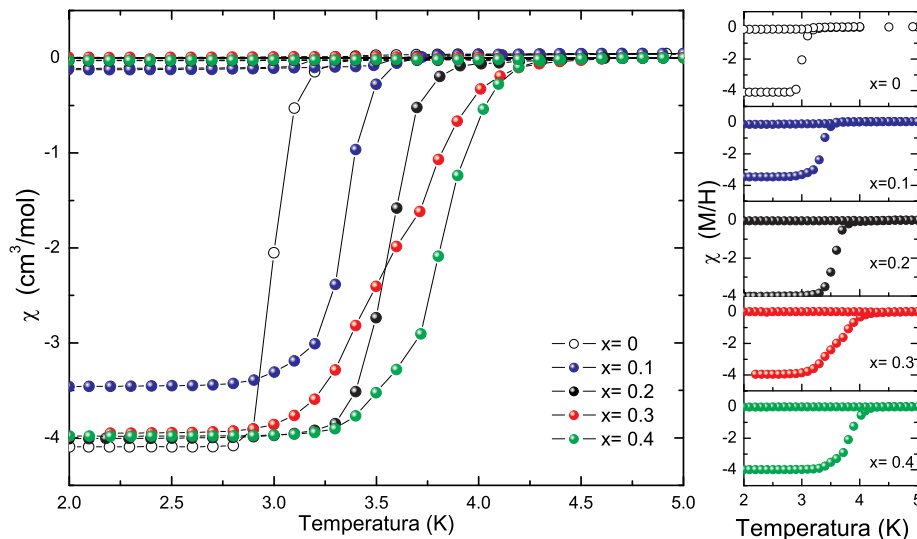
$$H_{c1}(0) = \left( \frac{\phi_0}{4\pi\lambda_{GL}(0)^2} \right) \ln \left( \frac{\lambda_{GL}(0)}{\xi_{GL}(0)} \right) \quad (4.5)$$

$$\kappa(0) = \frac{\lambda_{GL}(0)}{\xi_{GL}(0)} \quad (4.6)$$

donde  $\phi_0 = 2.0678 \times 10^9 \text{ Oe}\text{\AA}^2$ .

#### 4.1. Mediciones magnéticas de $RNiC_{2-x}N_\delta$ con $R = La, Y$

En la fig 4.3 se presentan el blindaje y el Meissner de la susceptibilidad magnética  $\chi(T)$  para la serie  $LaNiC_{2-x}N_\delta$ , mostrada en la tabla 3.1. Se observa un desplazamiento en la temperatura crítica superconductor a medida que aumenta la deficiencia de carbono desde la temperatura crítica inicial de  $LaNiC_2$  en 2.9 K hasta llegar a un máximo en 4.2 K para  $LaNiC_{1.9}N_\delta$ . Las temperaturas de transición concuerdan con las reportadas anteriormente [1], y se aprecia un comportamiento similar al mostrado en la fig. 2.8. En las muestras con  $x = 0.3$  y  $0.4$  se puede ver una transición menos abrupta con respecto a las muestras con  $x = 0.1$  y  $0.2$ . Esta característica permite observar la evolución de la sustitución de carbono por nitrógeno dentro de la estructura. Cabe mencionar que los resultados de caracterización estructural revelan un porcentaje menor al 10% de impurezas que no afectan las propiedades superconductoras. Por


 Figura 4.3: Susceptibilidad  $\chi(T)$  (blindaje y Meissner) para la serie  $LaNiC_{2-x}N_\delta$ .

lo tanto el corrimiento en la temperatura crítica superconductor es resultado de la introducción de nitrógeno dentro de la estructura. Aunque durante el proceso de nitrógenación se minimizó el fenómeno exotérmico descrito anteriormente, no se pudo asegurar que la cantidad de nitrógeno introducida ocupara en su totalidad las vacancias del carbono. Sin embargo las propiedades superconductoras revelan la tendencia de la temperatura crítica superconductor a incrementarse cuando la deficiencia de carbono aumenta y se llena parcialmente de nitrógeno. La baja expulsión de campo en el Meissner se puede explicar como flujo magnético atrapado dentro de la muestra el cual es común en este sistema y que se comparte con los borocarburos  $RNi_2B_2C$  con  $R=Y, Lu, Ho$ , [5] y  $La_3Ni_2B_2N_3$  [6]. Este comportamiento se asocia a las imperfecciones estructurales o defectos en la red, los cuales impiden la expulsión total del campo aplicado. El flujo magnético atrapado es el fenómeno donde en un superconductor expuesto a un campo externo algunas líneas de campo quedan atrapadas dentro del material. Naturalmente el superconductor es de tipo II y permite la entrada de dichas líneas. El atrapamiento de flujo se presenta de manera habitual cuando existen defectos cristalinos en el bulto del material, los cuales son normalmente fronteras de granos o impurezas. De esta manera el flujo atrapado influye en el diamagnetismo total medido, impidiendo una expulsión mayor del campo externo. En  $LaNiC_2$  es común encontrar este comportamiento aún en excelentes condiciones de pureza [3, 4].

La tabla 4.1 muestra los valores obtenidos de las temperaturas críticas al inicio ( $T_{on}$ ), y a la mitad de la transición ( $T_{mid}$ ) respecto a la deficiencia de carbono y la fig.

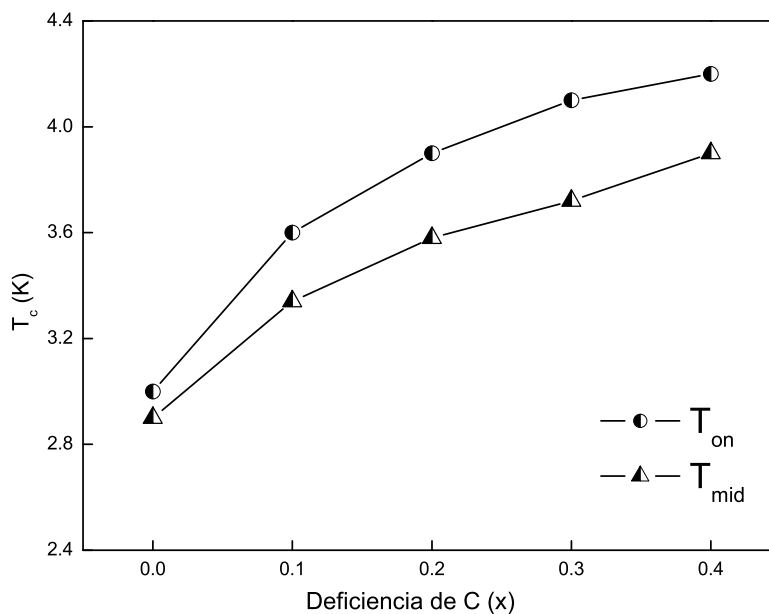


Figura 4.4: Comportamiento de las temperaturas de transición al inicio y a la mitad para la serie  $LaNiC_{1.6}N_{\delta}$ .

4.4 muestra la grafica donde se presentan dichos valores. El comportamiento de estas tendencias presentan curvaturas pequeñas que se pueden apreciar facilmente tanto en  $T_{on}$  como en  $T_{mid}$  y son constantes en todas las mediciones. Este comportamiento es característico en estos materiales, donde la variación de la temperatura crítica superconductor es mayor al principio, y menor al final donde llega al valor máximo. Un ejemplo es el de la serie  $Y_{2-x}Th_xNiC_2$  [7] donde se puede observar claramente un comportamiento similar al presentado en esta investigación para  $LaNiC_{2-x}N_{\delta}$ . También se realizaron medidas de  $M(H)$  a temperaturas constantes  $T = 1.7, 2, 2.5, 3, 3.5$ , y  $4$  K con la muestra  $LaNiC_{1.6}N_{\delta}$ , la cual presentó una mayor modificación en la temperatura crítica superconductor ( $T_{on} = 4.2$  K). En la fig. 4.5 se presenta la gráfica de  $M(H)$  para dicha muestra a  $T = 2, 3$ , y  $4$  K y las graficas completas se presentan en el apéndice 2. En la tabla 4.2 se muestran los datos obtenidos para  $H_{c1}$  y  $H_{c2}$ . Las figuras 4.6 y 4.7 muestran los ajustes realizados de acuerdo a las ecuaciones 4.1 y 4.2.

Los campos críticos  $H_{c1}(0)$  y  $H_{c2}(0)$  calculados fueron  $H_{c1}(0) = 49.5 \pm 4.8$  Oe y  $H_{c2}(0) = 1350 \pm 67.2$  Oe. Una característica particular en todas las curvas de magne-

$T_c$ para $LaNiC_{2-x}N_x$		
$x$	$T_{on}$	$T_{mid}$
0	3	2.9
0.1	3.6	3.3
0.2	3.9	3.6
0.3	4.1	3.7
0.4	4.2	3.9

Tabla 4.1: Valores de las temperaturas críticas al inicio y a la mitad de la transición superconductora para la serie  $LaNiC_{2-x}N_x$

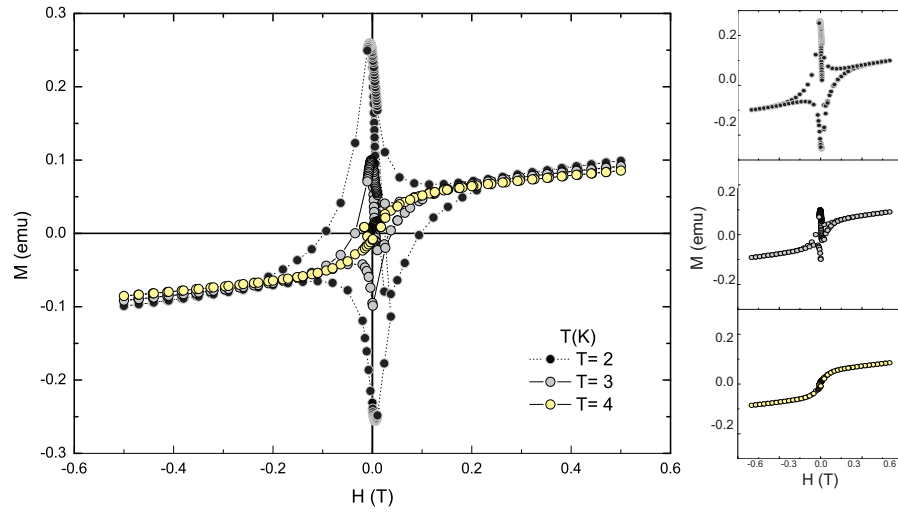


Figura 4.5: Gráfica de  $M(H)$  a  $T = 2, 3$ , y  $4$  K de  $LaNiC_{1.6}N_\delta$ .

$H_{c1} \pm 4.8$		$H_{c2} \pm 67.2$	
T(K)	$H_{c1}(Oe)$	T(K)	$H_{c2}(Oe)$
1.7	49.7	1.7	1152
2	37.6	2	973
2.5	31.6	2.5	634
3	20.4	3	342
3.5	11	3.5	170
4	0	4	76

Tabla 4.2: Valores obtenidos de  $H_{c1}$  y  $H_{c2}$  para  $LaNiC_{1.6}N_\delta$ . a diferentes temperaturas.

#### 4. Propiedades magnéticas de $RNiC_{2-x}Pn_x$ con $R = La, Y$ , y $Pn = N, Sb$ . 49

tización es la existencia de una pequeña histeresis magnética que coexiste con el comportamiento superconductor y se aprecia mejor para  $T = 4 K$ . Este comportamiento influye en la desviación para los ajustes de  $H_{c2}$  modificando los valores extrapolados para el campo crítico. Al utilizar la aproximación correspondiente a la teoría WHH el valor obtenido fué  $H_{c2}(0) = 1787 \pm 3.8 Oe$ . Los parámetros  $\xi_{GL}(0)$ ,  $\lambda_{GL}(0)$  y  $\kappa(0)$  calculados fueron  $\lambda_{GL}(0) = 1175.9 \pm 18 \text{ \AA}$ ,  $\xi_{GL}(0) = 493.7 \pm 33 \text{ \AA}$  y  $606 \pm 40 \text{ \AA}$  (WHH),  $\kappa(0) = 2.38 \pm 0.3$  y  $1.93 \pm 0.1$ (WHH) para  $H_{c2}(0) = 1350 \pm 67.2 Oe$  y  $1787 \pm 3.8 Oe$  respectivamente. Las cantidades seguidas del parentesis (WHH) fueron obtenidas con el valor  $H_{c2}(0)$  extraído de la teoría WHH.

La posibilidad de un ferromagnetismo inducido por impurezas de níquel metálico no pudo ser corroborada o descartada ya que el porcentaje de error de medición en este tipo de análisis es del 5% en masa de la muestra, es decir, impurezas por debajo de este porcentaje de masas no puede ser analizado bajo difracción de rayos x. Por otro lado, la impureza presente de  $La_2Ni_5C_3$  no podría ser responsable del comportamiento ferromagnético a temperaturas mayores a 2.3 K, aunque el efecto que pudiera tener la nitrogenación en ella no se estudió. Este ferromagnetismo remanente reportado no es propio del sistema sin nitrógeno, como se ha mostrado anteriormente [2] donde no se observa magnetización positiva alguna presente en el sistema durante el estado superconductor ni durante el estado normal. Esta coexistencia observada entre magnetismo y superconductividad se presenta no solo en las muestras nitrogenadas sino también se observan en las muestras con antimonio, donde hasta ahora no se ha reportado estudio alguno sobre estas sustituciones, ni los cambios en las propiedades magnéticas de este sistema con la sustitución de carbono por estos elementos del grupo V de la tabla periódica.

En la fig. 4.8 se presentan el blindaje y el Meissner de la susceptibilidad magnética  $\chi(T)$  para la serie  $YNiC_{2-x}N_\delta$ , mostrada en la tabla 3.1. Mientras que  $LaNiC_2$  presenta superconductividad a  $T = 2.7 K$ ,  $YNiC_2$  no presenta transiciones magnéticas de ningún tipo [7], sin embargo, mediante la nitrogenación efectuada, se logró inducir superconductividad en la serie  $YNiC_{2-x}N_\delta$  con una temperatura  $T_c = 3.6 K$  como valor fijo para todas las muestras. Una característica general es la fuerte expulsión de campo la cual permite hacer una estimación de la cantidad de material superconductor [8] en la manera estandar, comparándola con una muestra de plomo. Aunque esta tecnica depende fuertemente del campo externo antes y durante la medición, el tamaño y la forma de la muestra, es válida en este caso como un cálculo semicuantitativo que permita saber el contenido de material superconductor y así relacionar los cambios en las propiedades magnéticas con respecto a la introducción de nitrógeno. La tabla 4.3 muestra los valores calculados para la fracción superconductor presente en la muestra y la figura 4.9 gráfica dichos valores. Como ya se mencionó se ha repor-

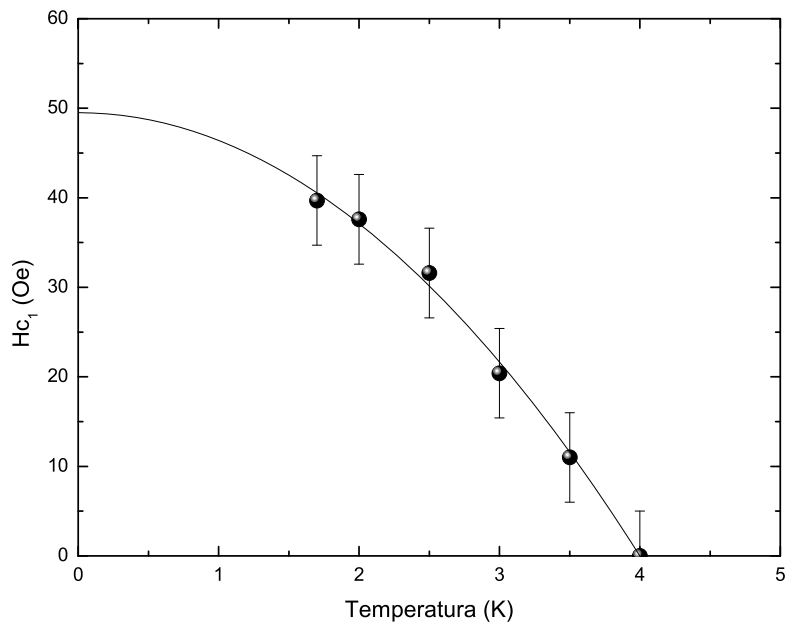


Figura 4.6: Valores obtenidos para  $H_{c1}$  y ajuste con la ecuación 4.1 para  $LaNiC_{1.6}N_{\delta}$ .

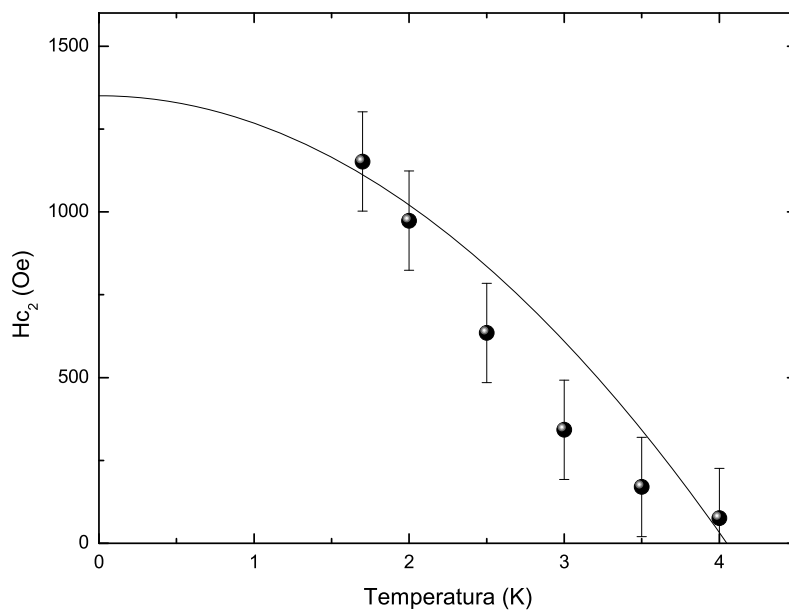
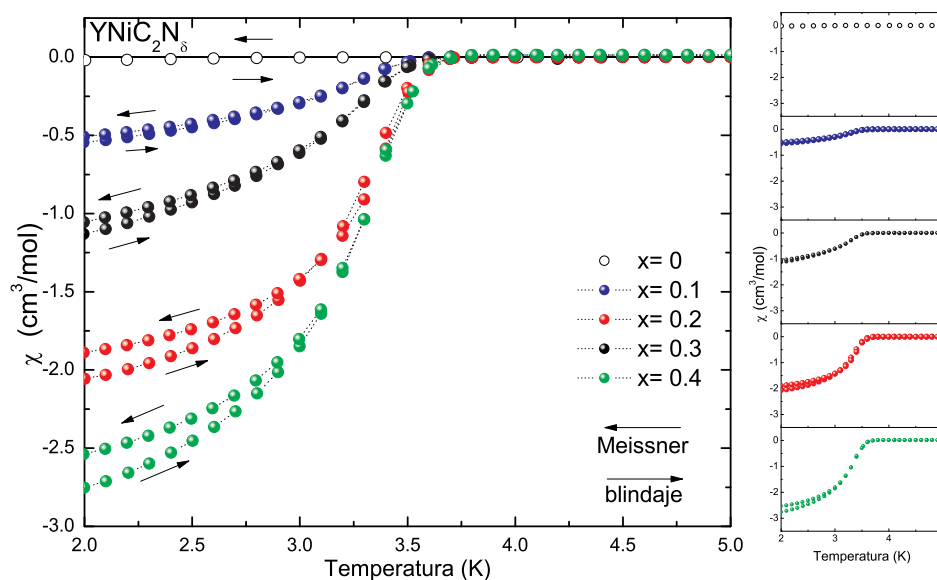


Figura 4.7: Valores obtenidos para  $H_{c2}$  y ajuste con la ecuación 4.2 para  $LaNiC_{1.6}N_{\delta}$ .


 Figura 4.8: Susceptibilidad magnética  $\chi(T)$  para la serie  $YNiC_{2-x}N_{\delta}$ .

$YNiC_{2-x}N_{\delta}$	
Def. de C (x)	mat. sup. (%)
0	0
0.1	12
0.2	27.6
0.3	49
0.4	61

 Tabla 4.3: Porcentaje de material superconductor respecto a la deficiencia de carbono en la serie  $YNiC_{2-x}N_{\delta}$ .

tado que la sustitución de itrio por torio induce superconductividad y se la atribuye a la reducción de parámetros de red así como la donación de un electrón extra por la valencia del  $Th^{+4}$ . En este caso la sustitución puede llevar al sistema a una transición superconductor, tomando en cuenta que la simetría tipo S favorece la formación de pares superconductores en el plano de simetría, entre el lantano y el carbono [9].

Con la finalidad de visualizar el máximo efecto que el nitrógeno tiene en el comportamiento de  $M(H)$  se hicieron mediciones en la muestra  $YNiC_{1.6}N_{\delta}$  que presentó la transición más notoria en  $T_{on} = 3.6$  K. En la fig. 4.10 se presenta la gráfica de  $M(H)$  para la muestra  $YNiC_{1.6}N_{\delta}$  a  $T = 2, 3$ , y  $4$  K. En la tabla 4.4 se presentan  $H_{c1}(T)$  y  $H_{c2}(T)$  y como en el caso anterior se calcularon los valores para  $H_{c1}(0)$  y  $H_{c2}(0)$  de la grafica extrapolando de los valores experimentales obtenidos.

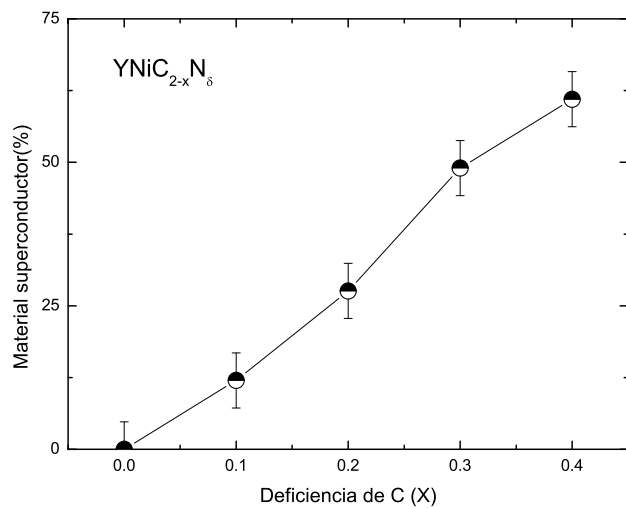


Figura 4.9: Cantidad de material superconductor calculado para la serie  $YNiC_{2-x}N_{\delta}$  con  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ .

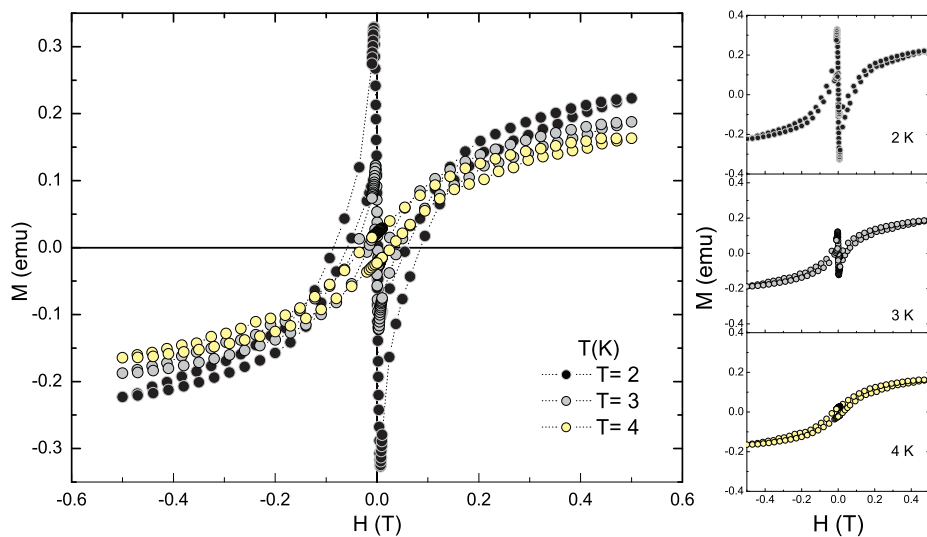


Figura 4.10: Magnetización ( $M(H)$ ) a 2, 3, y 4 K para  $YNiC_{1.6}N_{\delta}$



$H_{c1} \pm 4.9$		$H_{c2} \pm 52.3$	
T(K)	$H_{c1}(Oe)$	T(K)	$H_{c2}(Oe)$
1.7	35	1.7	935
2	31	2	854
2.5	21	2.5	631
3	11	3	426
3.5	0.5	3.5	288

Tabla 4.4: Valores obtenidos de  $H_{c1}$  y  $H_{c2}$  para  $YNiC_{1.6}N_{0.4}$  a diferentes temperaturas.

Las figuras 4.11 y 4.12 muestran el ajuste realizado donde  $H_{c1}(0) = 44 \pm 4.9 Oe$  y  $H_{c2}(0) = 1210 \pm 52.3 Oe$ . Al utilizar la aproximación correspondiente a la teoría WHH el valor calculado fué  $H_{c2}(0) = 910 \pm 2.8 Oe$ . También se reportan los valores  $\lambda_{GL}(0) = 1239.9 \pm 19 \text{ \AA}$ ,  $\xi_{GL}(0) = 521.5 \pm 23 \text{ \AA}$  y  $601 \pm 46 \text{ \AA}$ ,  $\kappa(0) = 2.37$  y  $2.06$  para  $H_{c2}(0) = 1210 \pm 52.3 Oe$  y  $910 \pm 2.8 Oe$  respectivamente. En este caso existe un comportamiento magnético distinto, ya que en el caso anterior se observa una histéresis marcada donde  $M(H)$  se vuelve positiva al disminuir  $H$ . En la figura 4.10 se puede ver que  $M(H)$  regresa a valores negativos al disminuir  $H$ , lo cual indica que existe un cambio significativo en las propiedades magnéticas relacionadas con los momentos magnéticos que el níquel y el itrio pudieran tener y su relación con la estructura del compuesto. Este comportamiento causa una mayor desviación de los cálculos realizados para  $H_{c2}$  ya que se tiene una magnetización positiva permanente durante todo el análisis.

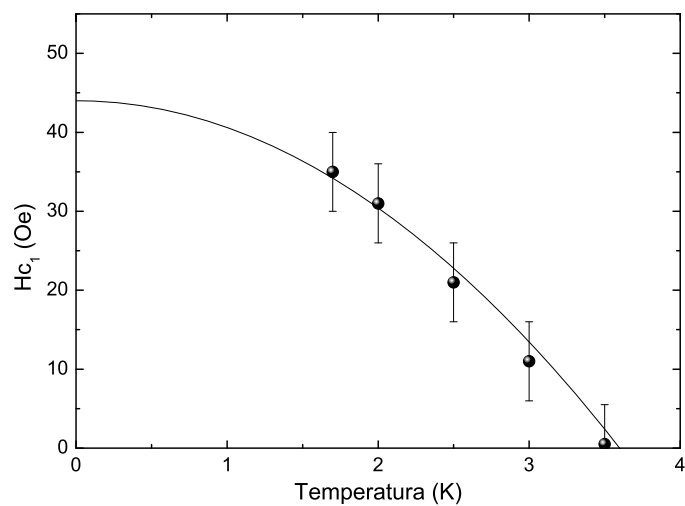


Figura 4.11: Valores obtenidos para  $H_{c1}$  y ajuste con la ecuación 4.1 para  $YNiC_{1.6}N_{\delta}$ .

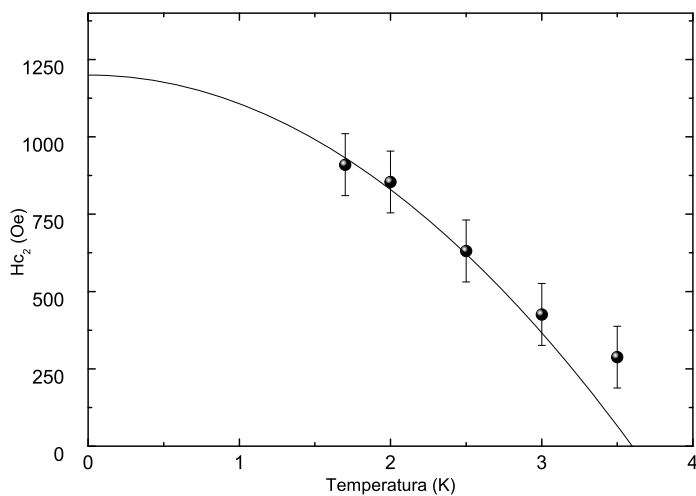


Figura 4.12: Valores obtenidos para  $H_{c2}$  y ajuste con la ecuación 4.2 para  $YNiC_{1.6}N_{\delta}$ .

## 4.2. Mediciones magnéticas de $RNiC_{2-x}Sb_x$ con $R = La, Y$ .

En la fig. 4.13 se presenta la susceptibilidad magnética  $\chi(T)$  para  $LaNiC_{2-x}Sb_x$  mostrada en la tabla 3.2. Para poder ver de manera más clara el comportamiento magnético solo se presentan las curvas de blindaje y los resultados completos se presentan en el apéndice 3. Claramente se observa un desplazamiento en la temperatura crítica superconductor a medida que aumenta la concentración de antimonio desde la temperatura crítica inicial de  $LaNiC_2$  en  $T_{on} = 3.0 K$  hasta llegar a un máximo en para  $LaNiC_{1.9}Sb_{0.1}$  en  $T_{on} = 4.1 K$ . Cabe mencionar que los resultados de caracterización estructural revelan un porcentaje mínimo de impurezas que no afectan las propiedades superconductoras, por lo tanto este comportamiento es causado totalmente por la introducción de antimonio en la estructura.

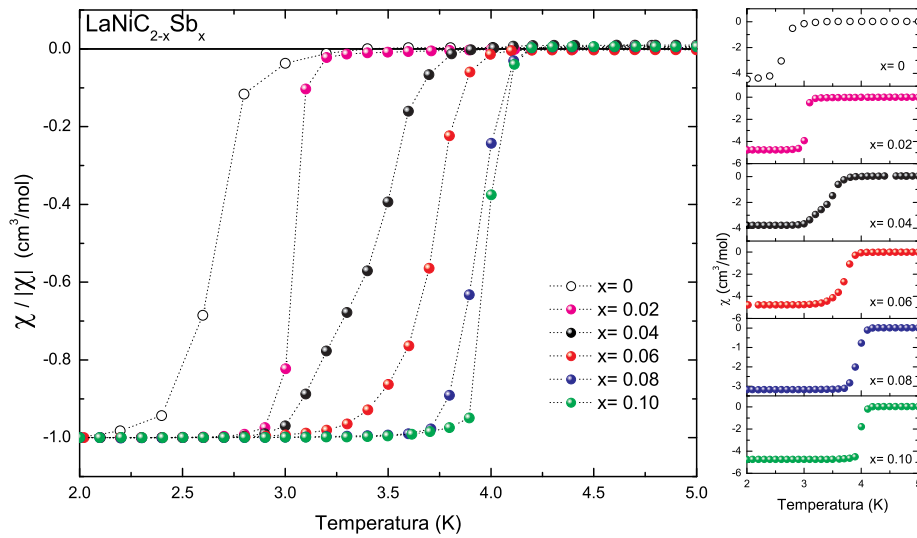


Figura 4.13: Susceptibilidad magnética  $\chi(T)$  (blindaje) como función de la temperatura para la serie  $LaNiC_{2-x}Sb_x$ .

La tabla 4.5 muestra los valores obtenidos de las temperaturas críticas  $T_{on}$ , y a la mitad de la transición  $T_{mid}$  respecto a la concentración de antimonio y la fig. 4.14 muestra la grafica donde se puede apreciar la tendencia de dichos valores. A igual que en  $La_{1-x}Th_xNiC_2$  [9] y  $LaNiC_{2-x}N_\delta$ , el comportamiento indica que se alcanza el máximo en  $T_{on} = 4.1 K$ .

$T_c$ para $LaNiC_{2-x}Sb_x$		
$x$	$T_{on}(K)$	$T_{mid}(K)$
0	3.0	2.6
0.02	3.2	3
0.04	3.8	3.4
0.06	4	3.7
0.08	4.1	3.9
0.10	4.1	4

Tabla 4.5: Valores de las temperaturas críticas al inicio y a la mitad de la transición superconductor para la serie  $LaNiC_{2-x}Sb_x$ .

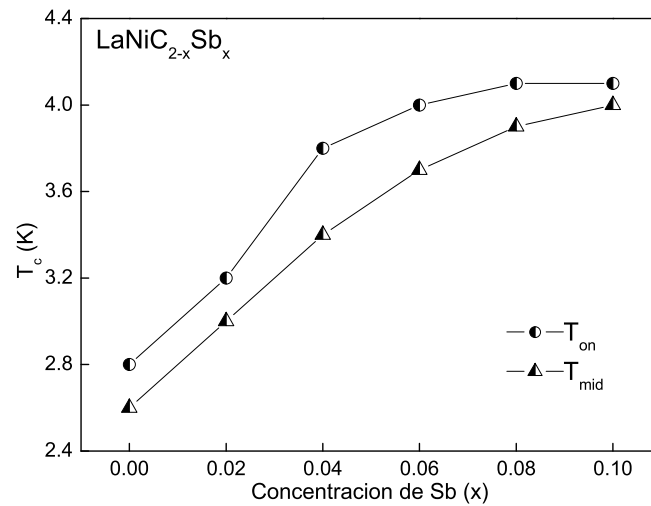


Figura 4.14: Comportamiento de las temperaturas de transición al inicio y a la mitad para la serie  $LaNiC_{1.9}Sb_{0.1}$ .

$H_{c1} \pm 4.3$		$H_{c2} \pm 105.3$	
T(K)	$H_{c1}(Oe)$	T(K)	$H_{c2}(Oe)$
2	40	2	2790
2.25	38	2.25	2389
2.5	35	2.5	1867
3	26	3	903
3.5	17	3.5	173
4	0	4	111

Tabla 4.6: Valores obtenidos de  $H_{c1}$  y  $H_{c2}$  para  $LaNiC_{1.6}Sb_x$  a diferentes temperaturas.

Anteriormente se ha sugerido que en  $LaNiC_{2-x}N_x$  el aumento de la temperatura crítica superconductor se debía a una fracción no determinada de nitrógeno introducida en la red, pero no fué posible determinar su cantidad dentro del compuesto. En este caso, se presenta un efecto similar al análogo con nitrógeno pero con la seguridad de que la cantidad de antimonio presente en la muestra permanece constante y en su mayoría se ha incorporado a la red. Este resultado también propone que para el compuesto  $LaNiC_{2-x}N_x$ , un proceso de nitrogenación más eficiente y un análisis químico capaz de determinar la cantidad de nitrógeno, podrían ayudar a determinar su efecto en las propiedades superconductoras de  $LaNiC_2$ . En la fig. 4.15 se presenta la gráfica de  $M(H)$  para la muestra  $LaNiC_{1.9}Sb_{0.1}$  a  $T = 2, 3, \text{ y } 4$  K. En la tabla 4.6 se presentan los valores de los campos críticos  $H_{c1}$  y  $H_{c2}$  obtenidos de la misma manera que en los casos anteriores y de donde se extrapolaron los valores experimentales obtenidos para obtener  $H_{c1}(0)$  y  $H_{c2}(0)$ . Utilizando el mismo método se obtuvieron los valores  $H_{c1}(0) = 44 \pm 4.3$  Oe y  $H_{c2}(0) = 3300 \pm 105.3$  Oe. Las figuras 4.16 y 4.17 muestran el ajuste realizado para obtener los valores de los campos críticos en  $T = 0$  K. Este comportamiento magnético presenta similitud con el mostrado en  $LaNiC_{1.6}N_\delta$  ya que en ambos se encuentra una histeresis magnética en todo el intervalo de temperaturas consideradas, pero en este caso no es tan marcada como en el caso con nitrógeno. Este cambio podría deberse a una expulsión de campo mayor con respecto a las muestras con nitrógeno como lo muestra la fig. 4.13 respecto a la fig. 4.3. Al utilizar la teoría WHH el valor calculado del campo crítico fué  $H_{c2} = 1050 \pm 3$  Oe. También se reportan los parámetros  $\lambda_{GL}(0) = 1095.8 \pm 35$  Å,  $\xi_{GL}(0) = 315.7 \pm 115$  Å y  $559.8 \pm 24$  Å,  $\kappa(0) = 1.25 \pm 0.3$  y  $1.36 \pm 0.07$  para  $H_{c2}(0) = 3300 \pm 105.3$  Oe y  $1050 \pm 3$  Oe respectivamente.

El caso donde la superconductividad y el magnetismo se presentan de manera simultanea es extremadamente raro y se ha asociado en algunos casos, como en  $CePt_3Si$ , a

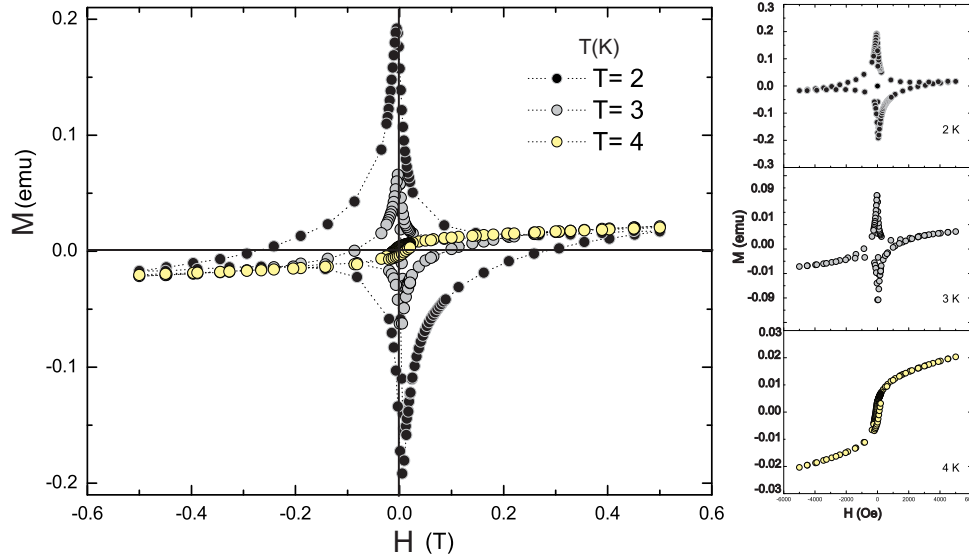


Figura 4.15: Magnetización  $M(H)$  a 2, 3, y 4 K para  $LaNiC_{1.9}Sb_{0.1}$

simetrías tipo  $d$  y  $p$ , las cuales rompen la simetría de inversión y/o la simetría temporal como se ha mencionado anteriormente en este trabajo. Sin duda, el perfeccionamiento de un recocido que relaje los esfuerzos dentro de la red y mejore la calidad cristalográfica de los compuestos estudiados ayudará a la futura caracterización de las propiedades magnéticas expuestas en esta sección.

En la fig. 4.18 se presentan el blindaje y Meissner de  $\chi(T)$  para la serie  $YNiC_{2-x}Sb_x$ , mostrada en la tabla 3.2. Se observa claramente que aumenta la cantidad de material superconductor hasta el valor máximo de  $x = 0.04$  para la concentración de antimonio y después disminuye hasta desaparecer casi por completo en  $x = 0.1$ . El valor obtenido para todas las muestras fué  $T_{on} = 4.5 K$ . La sustitución del carbono por antimonio parece inducir superconductividad solo en proporciones muy pequeñas para este compuesto, y para la muestra con  $x = 0.06$  en adelante aparecen impurezas de  $YSb$ , pero no se conservan las características magnéticas que presentan los demás compuestos estudiados. Se hizo la estimación de la cantidad de material superconductor respecto a la concentración de antimonio la cual se presenta en la tabla 4.7 junto con la figura 4.19. La fig. 4.20 muestra los resultados de las curvas de magnetización  $M(H)$  para la muestra  $x = 0.04$  que presenta el mayor contenido de material superconductor con el fin de buscar comportamientos parecidos a los encontrados en  $LaNiC_{2-x}Sb_x$ . Los resultados no muestran el comportamiento característico de un superconductor ni existe el ordenamiento magnético que se aprecia para las muestras con lantano.

**4. Propiedades magnéticas de  $RNiC_{2-x}Pn_x$  con  $R = La, Y$ , y  $Pn = N, Sb$ . 59**

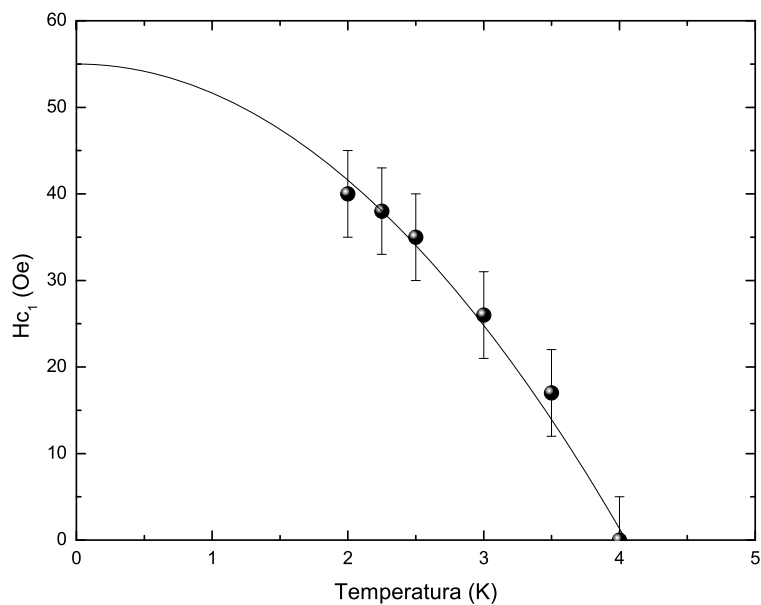


Figura 4.16: Valores obtenidos para  $H_{c1}$  y ajuste con la ecuación 4.1 para  $LaNiC_{1.9}Sb_{0.1}$ .

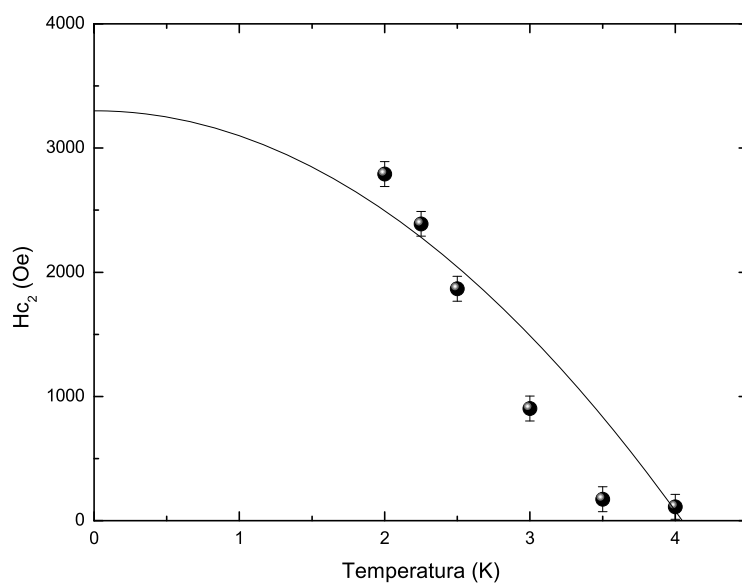


Figura 4.17: Valores obtenidos para  $H_{c2}$  y ajuste con la ecuación 4.2 para  $LaNiC_{1.9}Sb_{0.1}$ .

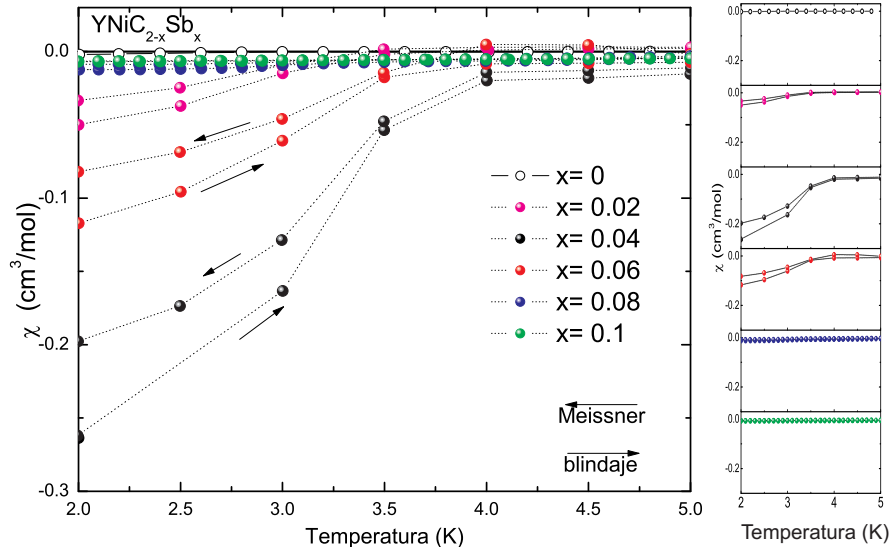


Figura 4.18: Susceptibilidad magnética  $\chi(T)$  de la serie  $YNiC_{2-x}Sb_x$ .

$YNiC_{2-x}Sb_x$	
Cont. antimonio (x)	mat. sup (%)
0	0
0.02	0.8
0.04	5.6
0.06	2.1
0.08	0.2
0.1	0

Tabla 4.7: Cantidad de material superconductor respecto al contenido de antimonio en la serie  $YNiC_{2-x}Sb_x$ .



**4. Propiedades magnéticas de  $RNiC_{2-x}Pn_x$  con  $R = La, Y$ , y  $Pn = N, Sb$ . 61**

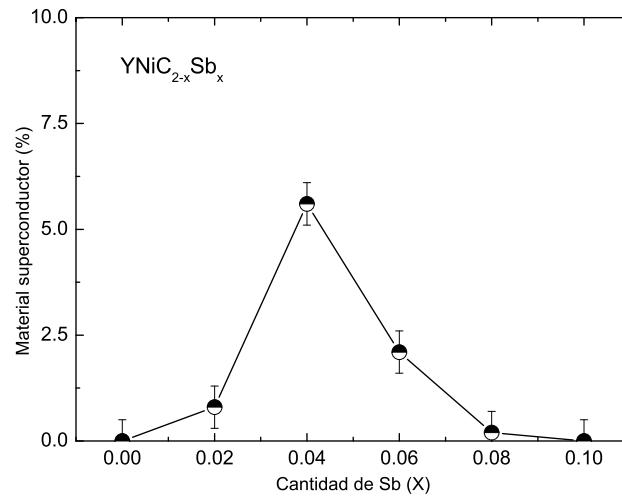


Figura 4.19: Grafica de la cantidad de material superconductor con respecto a la concentración de antimonio para la serie  $YNiC_{2-x}Sb_x$ .

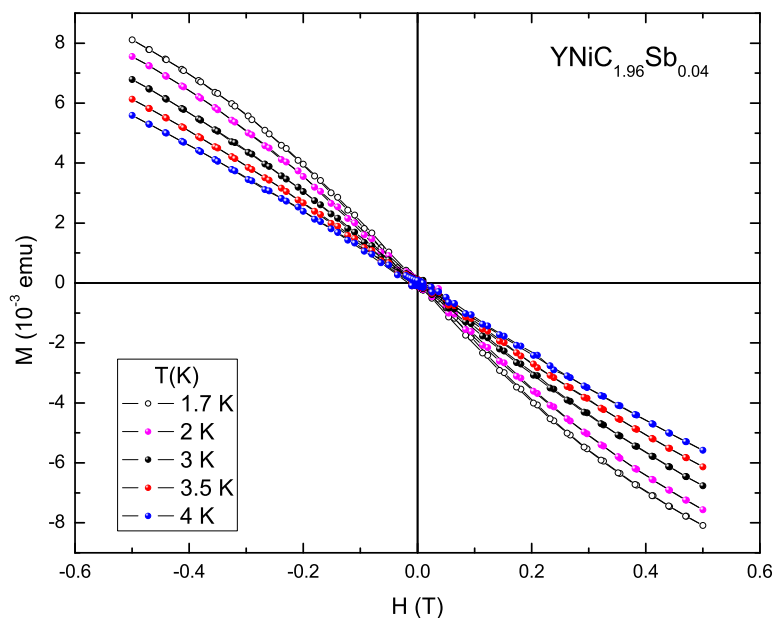


Figura 4.20: Magnetización respecto al campo aplicado para  $YNiC_{1.96}Sb_{0.04}$  a diferentes temperaturas

### 4.3. Discusión

A continuación se presentará la discusión de los resultados obtenidos para la caracterización estructural y magnética. Cabe mencionar que estos resultados no han sido reportados previamente y por lo tanto esta investigación es, en su mayoría, de carácter exploratoria.

#### 4.3.1. Caracterización estructural

Como primer aspecto a mencionar, el método de síntesis utilizado en esta investigación incluyó la incorporación de una nueva variante del método de fundición por horno de arco. El método de nitrógenación usado minimizó el fenómeno exotérmico que se derivaba de la interacción del nitrógeno con las muestras, pero no se puede asegurar que sea el más efectivo para la nitrógenación de estas últimas. Los métodos de recocido elegidos de la literatura no ayudaron a una mejora en la pureza de la fase deseada, ya que esta se consiguió a temperaturas mayores a los  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y por lo tanto al recocer a temperaturas menores se favorecerían fases de menor punto de fusión. Los análisis termogravimétricos son un indicativo de que es posible introducir el nitrógeno por medio de un calentamiento en atmósfera rica en  $N_2$ , pero se necesita un proceso de templado para asegurar que se fije el nitrógeno embebido en la estructura.

Una de las características estructurales importantes de esta familia de compuestos

#### 4. Propiedades magnéticas de $RNiC_{2-x}Pn_x$ con $R = La, Y$ , y $Pn = N, Sb$ . 63

es la no centrosimetricidad que todos ellos presentan debido al grupo Amm2 el cual refleja que solo se presentarán 2 planos de simetría o espejos y un eje de simetría que reside en la intersección de estos planos. Esta característica tiene como resultado una posible ruptura de inversión temporal [10], como consecuencia de la formación de vórtices magnéticos en sitios especiales de la celda unitaria. Otra característica importante es la distribución espacial de los átomos de níquel y carbono dentro de la celda unitaria. La disposición atómica de la celda unitaria de  $LaNiC_2$  se presenta en la fig. 4.22. Los átomos de níquel y carbono están enlazados en forma de anillo, contenido dentro de los átomos de lantano o itrio, los cuales están en los vértices del paralelepípedo. Los átomos de carbono enlazan a todos los átomos de lantano en los vertices con dos enlaces cortos de 2.734 Å y dos enlaces largos de 2.806 Å. Dos de los cuatro carbonos mantienen un enlace covalente entre sí, diferenciándolos de aquellos que tienen un níquel en el medio. Shafera *et al* midieron el volumen de la celda para  $RNiC_2$  y  $RCoC_2$  y la distancia del enlace carbono-carbono (C-C) para  $R=Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er$  y  $Tm$  [11] y se encontró que la distancia del enlace C-C se mantiene constante mientras que el volumen de la celda varió continuamente con los radios de los metales 4f (fig. 4.21). De este estudio se concluyó que existe suficiente espacio en la estructura para que la distancia del par enlazado C-C se mantenga constante aún cuando la estructura se contraiga en todas las direcciones. El espacio disponible en esa región de la celda hace posible que el par C-C mantenga una distancia estable, y si es necesario, se modifican las posiciones de estos carbonos para mantener su distancia, aún cuando la celda disminuya su volumen. Con respecto a la naturaleza del enlace C-C se puede argumentar que aunque es de tipo covalente y por lo general se requiere de una gran cantidad de energía para romperlo, la síntesis del compuesto se realiza en temperaturas mayores a los 1500 °C, permitiendo un acomodamiento de átomos al terminar el fundido y por lo tanto no existe problema alguno para realizar la sustitución de carbono por nitrógeno o antimonio en este aspecto. Tomando en cuenta estas afirmaciones se propone que la sustitución de carbono por nitrógeno o antimonio se realiza al menos, en alguno de los sitios que forman el par C-C, unidos a átomos de lantano o itrio por medio del enlace largo.

De acuerdo con el análisis de los difractogramas obtenidos para todos los sistemas se encontró que los parámetros de red no reflejan un cambio respecto a la sustitución de nitrógeno o antimonio. Este resultado es lógico si se toma en cuenta que las diferencias entre los radios iónicos del  $N^{3-}$  (1.71 Å),  $Sb^{3-}$  (1.45 Å) con el del  $C^{4-}$  (2.60 Å) indican que el átomo sustituto cabe perfectamente en alguno de los sitios del enlace C-C, y debido a la distribución espacial de estos sitios no se vió un cambio en los parámetros de celda. Para las muestras de  $LaNiC_{2-x}N_x$  y  $YNiC_{2-x}N_x$  se encontró que el límite de solubilidad está en el intervalo  $0.2 < x < 0.3$ , mientras que para  $LaNiC_{2-x}Sb_x$  y

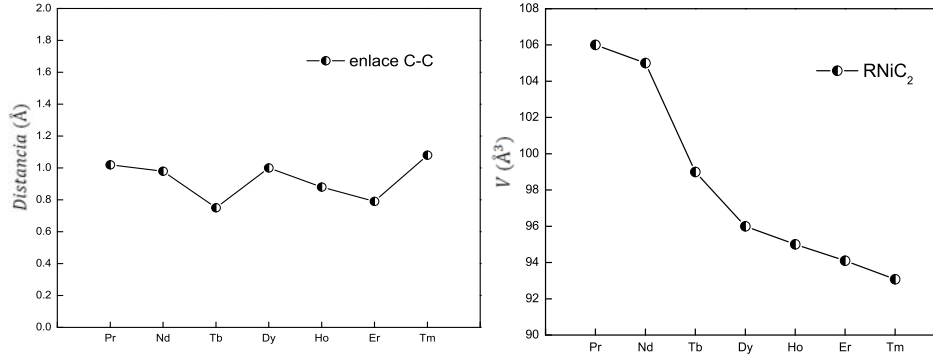


Figura 4.21: Distancia del enlace C-C (izquierda), y volúmen de celda (derecha), para  $RNiC_2$  con  $R = Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er$ , y  $Tm$  [11].

$YNiC_{2-x}Sb_x$  el límite de solubilidad está en el intervalo  $0.02 < x < 0.04$ . Esto refleja que el tamaño del radio iónico influye en el límite de solubilidad dentro del compuesto, donde el  $N^{3-}$ , al ser menor en radio iónico que  $Sb^{3-}$ , se introdujo en mayor cantidad que el antimonio.

### 4.3.2. Caracterización magnética

El primer aspecto que se mencionará es el resultado obtenido en las mediciones de  $\chi$  (T). Los resultados obtenidos para  $LaNiC_{2-x}N_x$  y  $YNiC_{2-x}N_x$ , confirman en el caso con lantano que se puede aumentar la temperatura crítica superconductor de 3 K hasta 4.2 K, y en el caso con itrio se reporta por primera vez que la sustitución con nitrógeno induce superconductividad en  $T_{c-onset} = 3.6$  K. Para  $LaNiC_{2-x}Sb_x$  se reporta también por primera vez que la sustitución con antimonio aumenta la temperatura crítica superconductor de 3 K hasta 4.1 K, y para  $YNiC_{2-x}Sb_x$  los resultados muestran una débil transición superconductor en  $T_c = 4.5$  K. Una característica compartida es la ausencia de presión causada por la sustitución de nitrógeno, sin embargo se aprecian cambios en las propiedades magnéticas. El cambio que se puede discutir es el número de oxidación que podría tomar el nitrógeno o el antimonio en la sustitución de los sitios carbono. Si se realiza el balance de carga de  $RNiC_2$  se llega a la conclusión que debe existir una mezcla de  $Ni^{2+}$  y  $Ni^{3+}$  para poder balancear correctamente las cargas involucradas. Por otro lado la única valencia posible para el lantano en un entorno no metálico es  $La^{3+}$ . Cuando la sustitución se lleva a cabo, la valencia de  $N^{3-}$  ó  $Sb^{3-}$  cambia el entorno de interacción electrónica, no solo debido a la diferencia

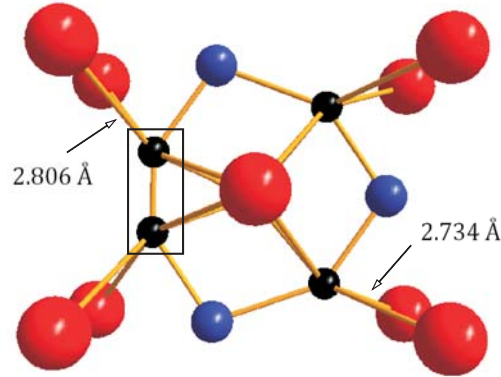


Figura 4.22: Estructura de  $LaNiC_2$ . Los átomos rojos son de lantano, los azules de níquel y los negros de carbono. Los enlaces La-C se dividen en dos enlaces largos (2.806 Å) y dos enlaces cortos (2.734 Å). El par de carbonos encerrados en rectángulo comparten un enlace covalente (enlace C-C)

de radios iónicos, sino también por el cambio en el número de oxidación. Se propone entonces que este cambio en el número de oxidación provoca que la mezcla de valencias en el níquel se afecta, favoreciendo el estado  $Ni^{3+}$  lo cual balancea la carga eléctrica de la celda y tiene el menor costo energético para todo el sistema. Esta propuesta es consistente con el comportamiento de los parientes  $RNiSb_2$  donde el níquel trabaja exclusivamente con la valencia  $Ni^{3+}$ , y donde la forma de la estructura se asocia en mayor medida con el tamaño del antimonio. El cambio de  $Ni^{2+}$  a  $Ni^{3+}$  puede provocar un aumento en los portadores de carga, permitiendo así el aumento de la temperatura crítica superconductor. Este resultado puede confirmar que tanto presión interna como un aumento de portadores de carga son factores que influyen en las propiedades superconductoras del sistema  $RNiC_2$ . El resultado obtenido para  $YNiC_{2-x}Sb_x$  es interesante ya que no se logra obtener la fase superconductor en el bulto del material, y se desconoce la causa de este comportamiento.

Otra de las consecuencias inmediatas de esta propuesta, es que la banda 5d del níquel aportara los tres electrones necesarios, y por tanto quedaría con la configuración  $[Ar] 3d^5 4s^2 + 3e^-$ . Esta configuración electrónica, conocida como de capa semi-llena, tiende a ser inestable si los orbitales 3d5 tienen la misma energía, por lo que es probable se produzca un efecto Jahn Teller débil. Este efecto puede ser el responsable de la aparición de un campo magnético que compite con la superconductividad y que se aprecia en las medidas de  $M(H)$  presentadas en las secciones anteriores, sin embargo se necesitan estudios específicos para poder caracterizar de manera exacta el

**66 4. Propiedades magnéticas de  $RNiC_{2-x}Pn_x$  con  $R = La, Y$ , y  $Pn = N, Sb$ .**

---

entorno electrónico de la estructura. Muchos de los compuestos magnéticos de la familia  $RNiSb_2$  presentan de alguna manera una interacción del níquel en el comportamiento magnético [13], a diferencia de aquellos donde el níquel presenta la mezcla de valencias en  $RNiC_2$  [14], en donde el níquel no produce ningún momento magnético. Finalmente, los parámetros  $\lambda_{GL}$ ,  $\xi_{GL}$ , y  $\kappa$  calculados sitúan a estos compuestos dentro de los superconductores tipo II.

# Bibliografía

- [1] K.J. Syu, H.H. Sung, J.C. Yang, W.H. Lee, *Physica C*, 2009, Accepted Manuscript
- [2] W. H. Lee, H. K. Zeng, Y. D. Yao, Y. Y. Chen. *Physica C: Superconductivity*, Volume 266, Issues 1-2, 20 July 1996, Pages 138-142
- [3] V. K. Pecharsky and L. L. Miller. *Physical Review B* Volume 58, Número 11 1998
- [4] A. D. Hillier, J. Quintanilla, and R. Cywinski, *Phys. Rev. Lett.* 102, 117007 (2009)
- [5] R.J. Cava et al., *Nature (London)*, 376 (1994) 252.
- [6] Cava, R. J. et al. *Nature* 367, 148-150 (1994).
- [7] K.J. Syua, H.H. Sunga and W.H. Lee *Solid State Communications* Volume 141, Issue 9, March 2007, Pages 519-522
- [8] A.M. Cambell, F. J. Blunt, J. D. Johnson and P.A. Freeman *Cryogenics* Vol. 31 august 1991
- [9] T.F. Liao, H.H. Sung, K.J. Syu, W.H. Lee. *Solid State Communications*, Volume 149, Issues 11-12, March 2009, Pages 448-452
- [10] A. D. Hillier, J. Quintanilla, and R. Cywinski, *Phys. Rev. Lett.* 102, 117007 (2009)
- [11] W. Schafera, W. Kockelmanna , G. Willa, J.K. Yakinthosa, P.A. Kotsanidisb. *Journal of Alloys and Compounds* 250 (1997) 565-568
- [12] Alaska Subedi and David J. Singh. *Phys. Rev. B* 80, 092506 (2009)
- [13] Yuji Muro, Naoya Takeda, Masayasu Ishikawa. *Journal of Alloys and Compounds* 257 (1997) 23-29
- [14] Hideya Onodera, Yutaka Koshikawa, Masashi Kosaka, Masayoshi Ohashi. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 182 (1998) 161-171

## Capítulo 5

# Conclusiones

El caso especial de la superconductividad en  $LaNiC_2$  como único miembro de su familia compuesta de antiferromagnetos no centrosimétricos puede ser un indicio que el mecanismo que origina el estado superconductor pueda estar mediado por interacciones distintas a la formación de pares de Cooper. Durante el desarrollo del trabajo experimental presentado, también se han abordado problemas de síntesis y caracterización bajo una de las técnicas más utilizadas en la fabricación de compuestos intermetálicos con carbono, y por lo tanto, las conclusiones que se presentan a continuación dependen en gran medida del trabajo de síntesis y caracterización estructural. Los factores y variables que no fueron tomados en cuenta no representan alguna limitación, sino se consideran como un estímulo para continuar la labor experimental como un acercamiento metódico y científico que pueda aportar resultados originales dentro del campo de la superconductividad. Las conclusiones más importantes que se obtuvieron en este proyecto de investigación fueron:

1. Se propone que los sitios del enlace covalente C-C es el sitio ideal para la sustitución de carbono por nitrógeno dentro de la estructura de  $LaNiC_{2-x}N_\delta$  y  $YNiC_{2-x}N_\delta$ . También se propone que la mezcla de especies de  $Ni^{2+}$  y  $Ni^{3+}$  se ve afectada como consecuencia de la sustitución y provoca el corrimiento en la temperatura crítica superconductor de estos sistemas, así como el comportamiento magnético reportado en las gráficas de magnetización contra campo aplicado.
2. En el sistema  $LaNiC_{2-x}N_\delta$  se pudo apreciar un corrimiento de la temperatura crítica superconductor; se concluye entonces que no es necesaria la sustitución total de las vacancias de carbono en la estructura para obtener un aumento de 1.4 K en el valor de la temperatura crítica para llegar a un máximo de 4 K para la muestra  $LaNiC_{1.90}N_\delta$ . El comportamiento magnético respecto del campo aplicado para la muestra que presenta la mayor temperatura crítica,  $LaNiC_{1.9}N_\delta$ ,



se caracteriza por una combinación del **comportamiento superconductor y un ordenamiento de tipo ferromagnético** que coexisten durante hasta la temperatura crítica superconductor en  $T_c = 4.1$  K. Los campos críticos calculados fueron:  $H_{c1} = 49.5$  Oe y  $H_{c2} = 1350$  Oe los cuales incrementaron respecto a los valores de  $LaNiC_2$  con  $H_{c1} = 40$  Oe y  $H_{c2} = 900$  Oe. Para el caso de  $YNiC_{2-x}N_\delta$  se observó que la sustitución con nitrógeno indujo una cantidad creciente de material superconductor en  $T_c = 3.6$  K hasta el 61 % de material superconductor. Las curvas de magnetización contra campo aplicado también presentaron una débil histéresis ferromagnética que coexiste con el estado superconductor. Los campos críticos calculados son  $H_{c1} = 40$  Oe y  $H_{c2} = 900$  Oe. Este comportamiento no ha sido reportado previamente así como tampoco se ha reportado la coexistencia ferromagnética-superconductor en ninguno de los dos sistemas con contenido de nitrógeno.

3. Para es sistema  $LaNiC_{2-x}Sb_x$  que la sustitución provoca un claro corrimiento de la temperatura crítica superconductor hasta un máximo de 4.1 K para la muestra  $LaNiC_{1.9}Sb_{0.1}$ . Este comportamiento es similar al provocado por el nitrógeno pero en este caso la solubilidad máxima se pudo calcular en  $x = 0.1$  lo cual es menor al 5 % en peso del total en peso. El comportamiento magnético con respecto al campo aplicado en esta muestra presenta el mismo **fenómeno ferromagnético- superconductor** hasta  $T_c = 4.1$  K . Los campos calculados para esta muestra fueron  $H_{c1} = 45$  Oe y  $H_{c2} = 2980$  Oe. Este comportamiento no ha sido reportado previamente. En el sistema  $YNiC_{2-x}Sb_x$  se observó que la susceptibilidad magnética respecto de la temperatura sugieren que el antimonio induce a este sistema de manera muy débil al estado superconductor ya que las cantidades de material diamagnético obtenidas a partir de los calculos no superan el 5 % y el límite de solubilidad se sitúa entre  $0.04 < x < 0.06$  y para valores más grandes se pierde el efecto superconductor. Las medidas de magnetización contra campo aplicado para la muestra que muestra la transición de manera más clara ( $YNiC_{1.96}Sb_{0.04}$ ) no parecen registrar un comportamiento típico superconductor ni un ordenamiento ferromagnético como en los casos anteriores. Resulta claro que el mecanismo que desencadena un estado superconductor no está presente con la misma magnitud en este caso.

## Parte I

**Difractogramas completos de**  
*RNiC<sub>2-x</sub>Pn<sub>x</sub>* **con**  $R = La, Y$  **y**  
 $Pn = N, Sb$

En el siguiente apéndice se presentan los difractogramas completos para las series  $RNiC_{2-x}Pn_x$  con  $R = La, Y$  y  $Pn = N, Sb$  y para los cuales se utilizó un difractómetro marca Bruker AXS, modelo D8. con detector de Cu y configuración paralela Theta/2 Theta. La configuración del programa utilizado para el muestreo de datos incluye:

- Configuración: Paralela, Acoplado, Anodo de Cu.
- Configuración del Goniómetro Horizontal: 2 theta.
- Rotación del Absorbente desactivado
- Rendija Soller  $0.12^\circ$  para óptica de haz paralelo
- 2 theta inicial:  $10.000^\circ$ , 2 theta final:  $90.004^\circ$
- Tamaño de paso:  $0.012^\circ$
- Tiempo de paso: 0.6 s.
- Tiempo total: 01 hr 6 min. 41 s.

Las muestras fueron cuidadosamente molidas hasta formar un polvo fino de color oscuro, del cual una porción fue adherida al portamuestras con cinta adhesiva doble cara. Para minimizar las posibles orientaciones preferenciales el polvo fué dispersado en la superficie del adhesivo.

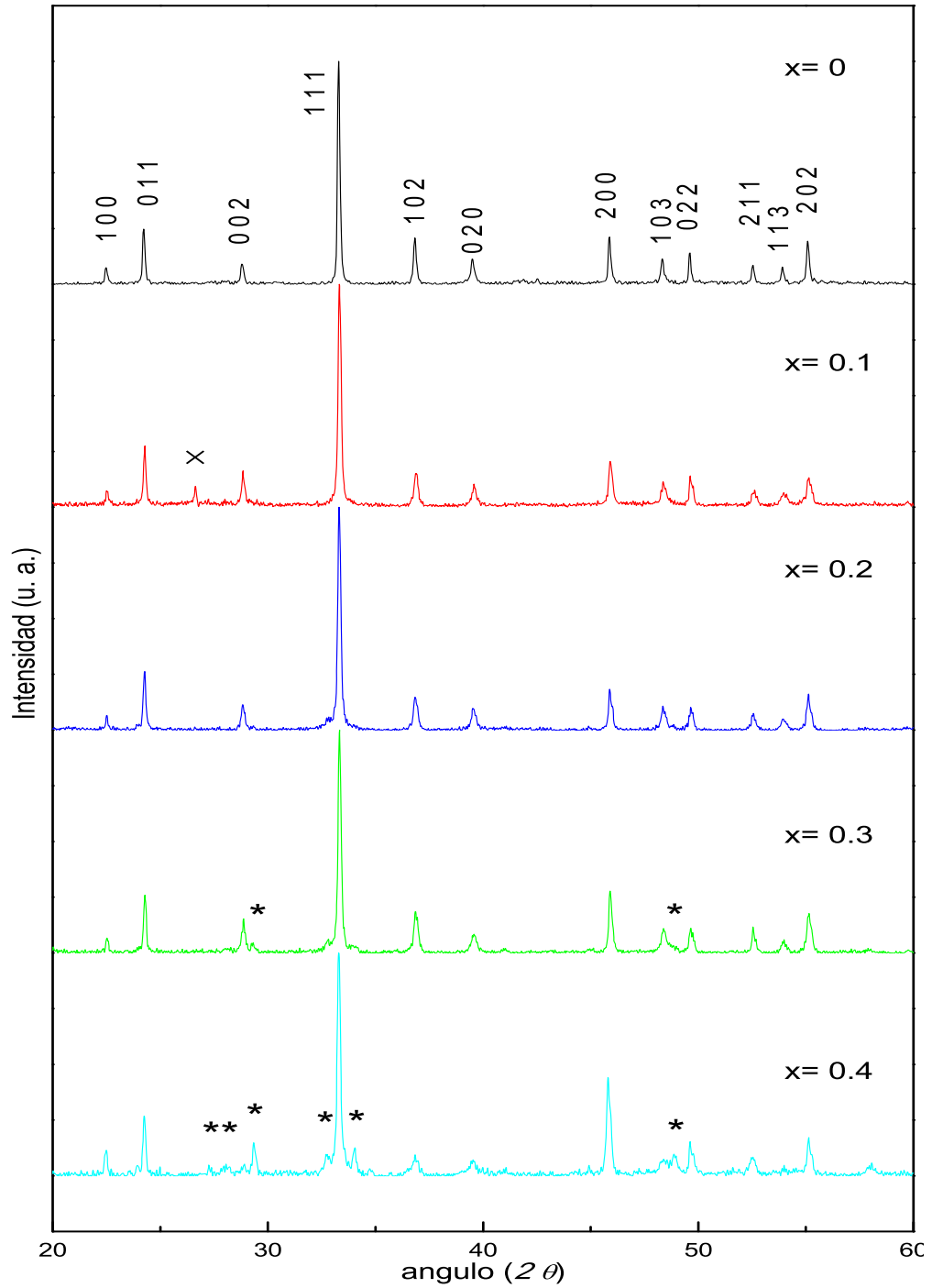


Figura 5.1: Analisis por rayos X de la serie completa de  $LaNiC_{2-x}N_x$  con valores para  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ . Las impurezas de  $La_2Ni_5C_3$  son marcadas con asteriscos y de grafito con una cruz.

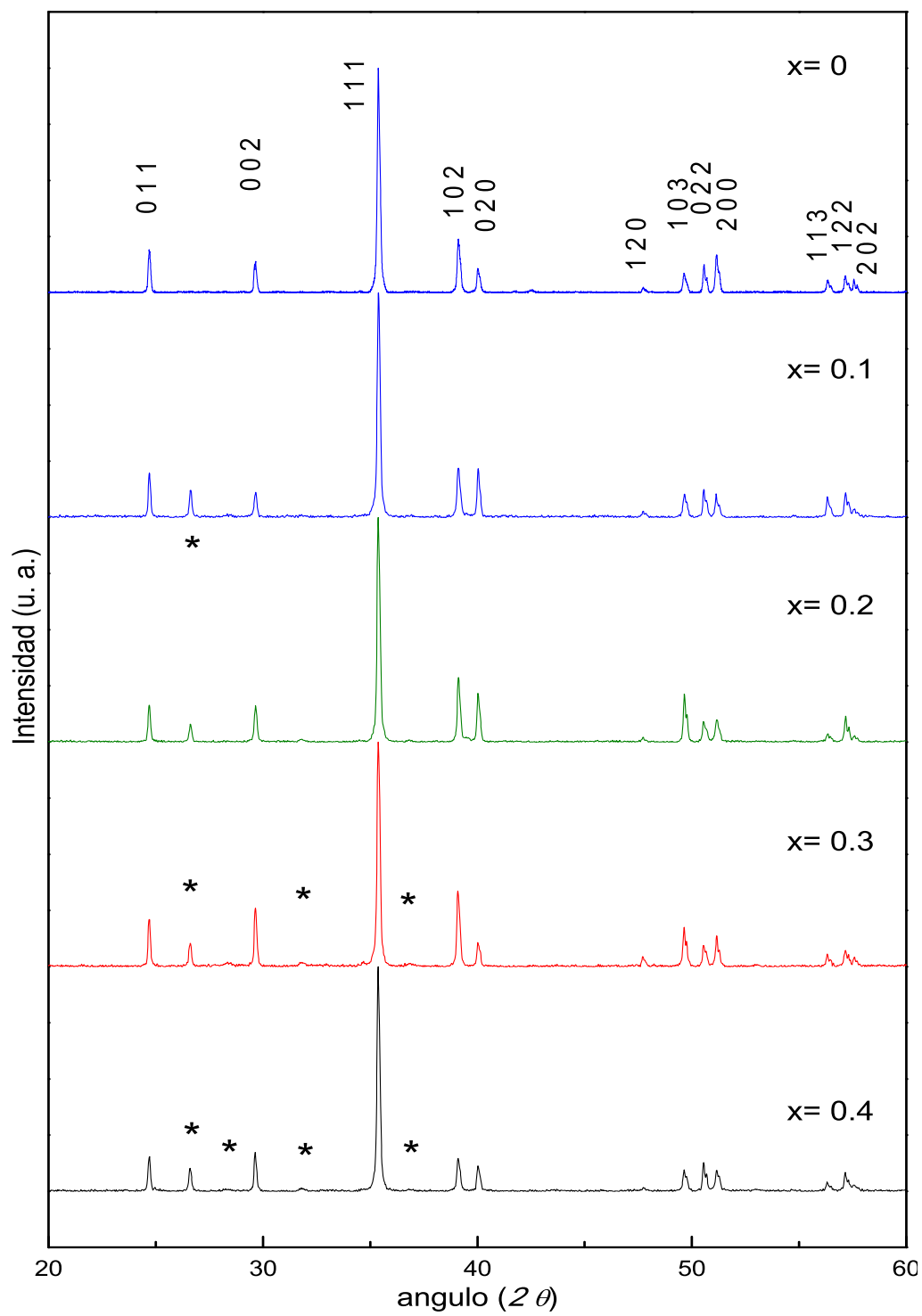


Figura 5.2: Analisis por rayos X de la serie completa de  $YNiC_{2-x}N_\delta$  con valores para  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ . Las impurezas de  $YN$  y grafito son marcadas con asteriscos.

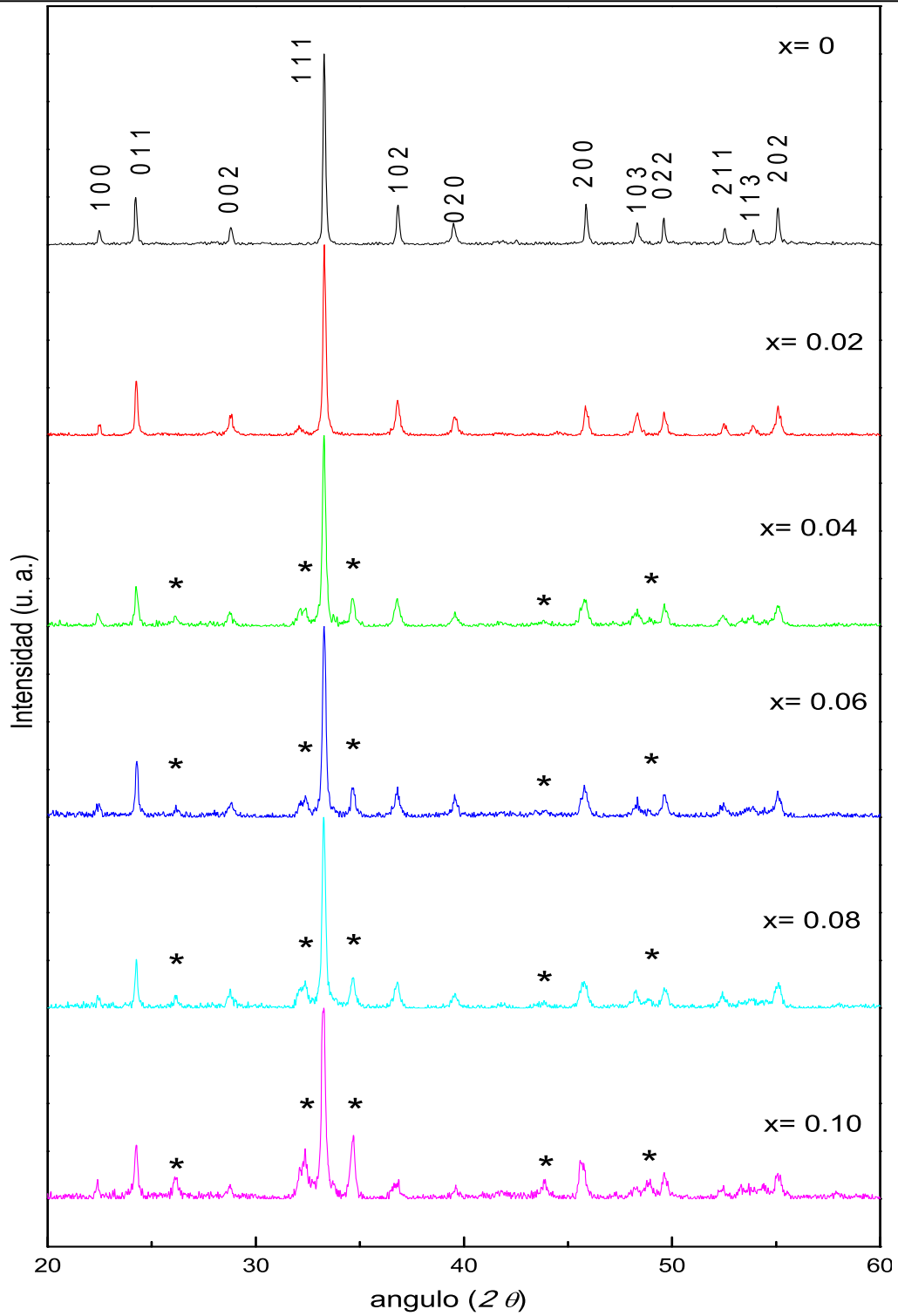


Figura 5.3: Analisis por rayos X de la serie completa de  $\text{LaNiC}_{2-x}\text{Sb}_x$  con valores para  $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$ . Las impurezas de  $\text{LaSb}$  y grafito son marcadas con asteriscos.

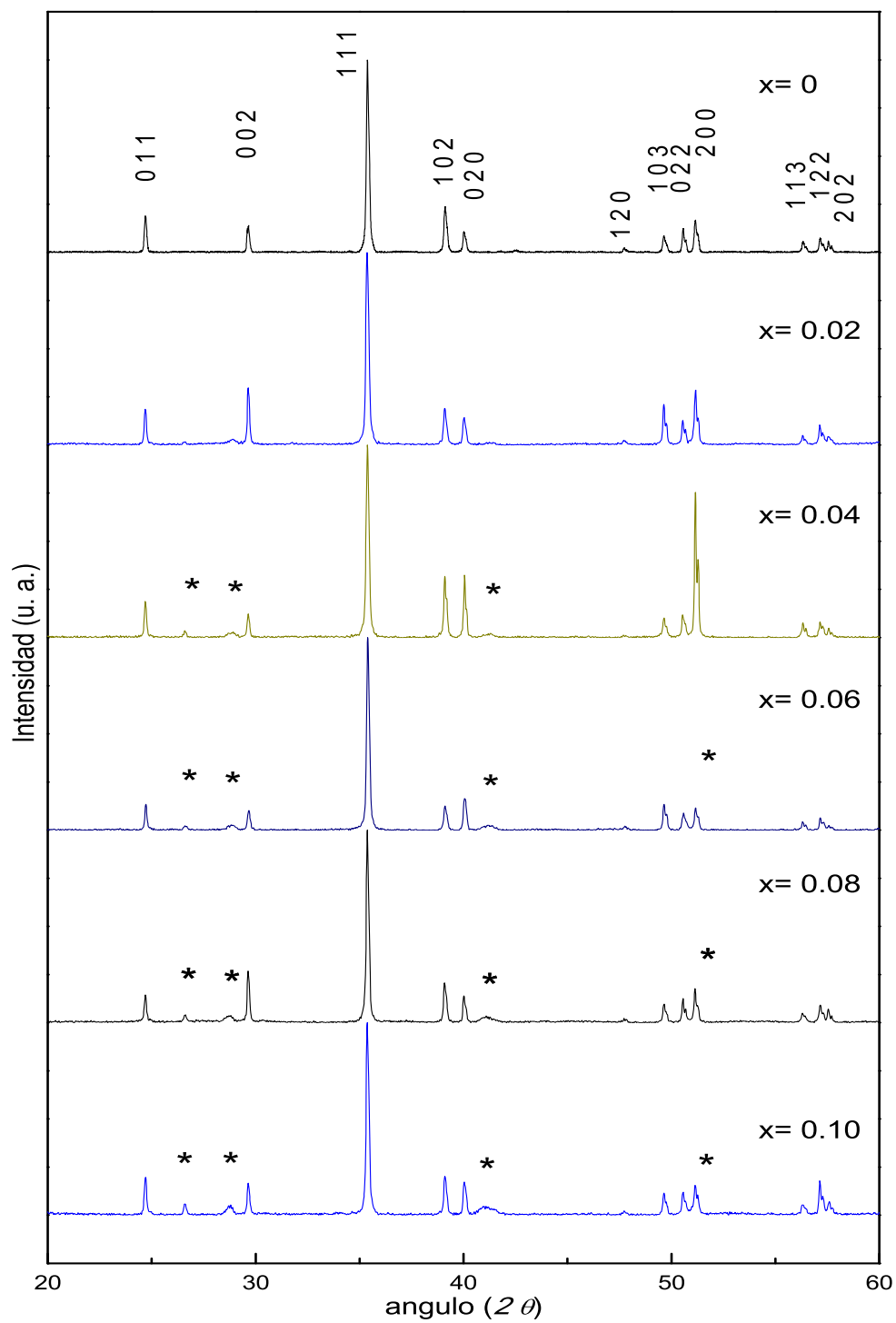


Figura 5.4: Analisis por rayos X de la serie completa de  $YNiC_{2-x}Sb_x$  con valores para  $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$ . Las impurezas de YSb y grafito son marcadas con asteriscos.

## Parte II

**Mediciones completas de M vs H**  
**de  $RNiC_{2-x}Pn_x$  con  $R = La, Y$  y**  
 **$Pn = N, Sb$**



En este apéndice se muestran mediciones de magnetización ( $M$ ) como función del campo aplicado ( $H$ ), para las series  $RNiC_{2-x}Pn_x$  con  $R = La, Y$  y  $Pn = N, Sb$ . Para estas mediciones se utilizó un MPMS de la marca Quantum Design con modelo 5S en las siguientes condiciones:

- Campo aplicado:  $\pm 0.5$  T ( $M - H$ )
- Rango de temperatura: 1.7 a 4 K
- Tamaño de paso: 0.1 K a 2 K/min
- Promedio de 3 mediciones por punto ( $M - H$ )

Todas las mediciones se hicieron en polvos introducidos dentro de capsulas plasticas con el mismo peso el cual fué 200 mg para todas las muestras. De las medidas presentadas a continuación se puede ver la evolución del comportamiento magnético para valores de temperaturas entre 1.7 a 4 K.

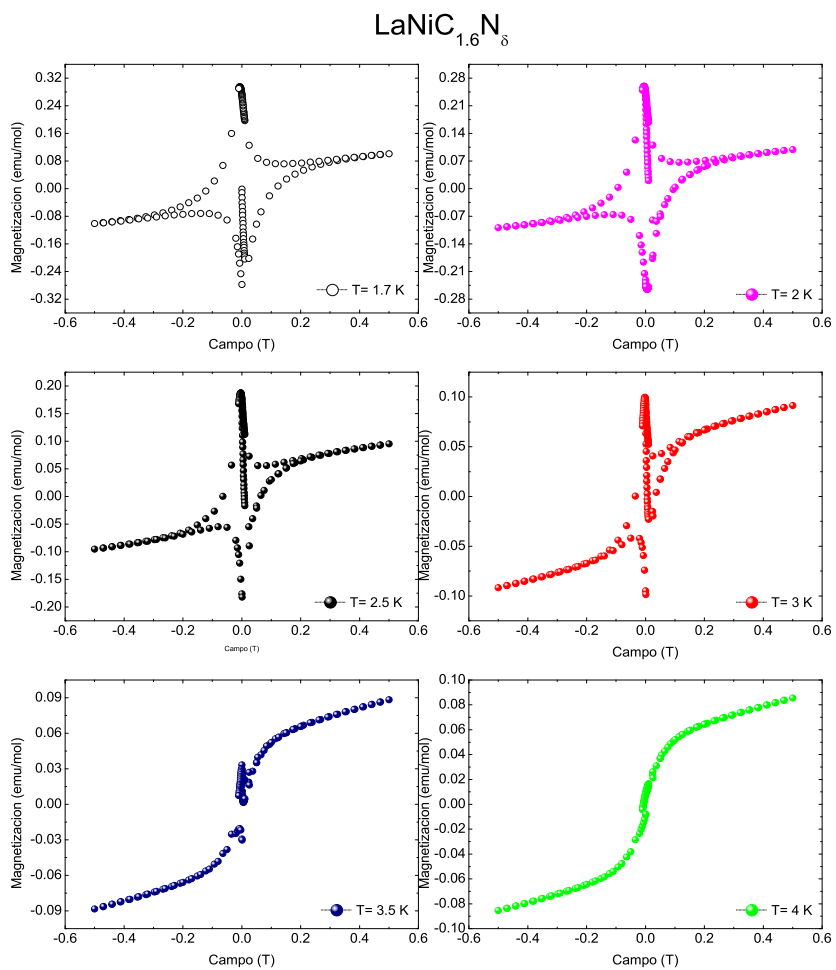


Figura 5.5: Magnetización como función del campo aplicado a  $T=1.7, 2, 2.5, 3, 3.5, 4$  K para la muestra  $\text{LaNiC}_{1.6}\text{N}_\delta$

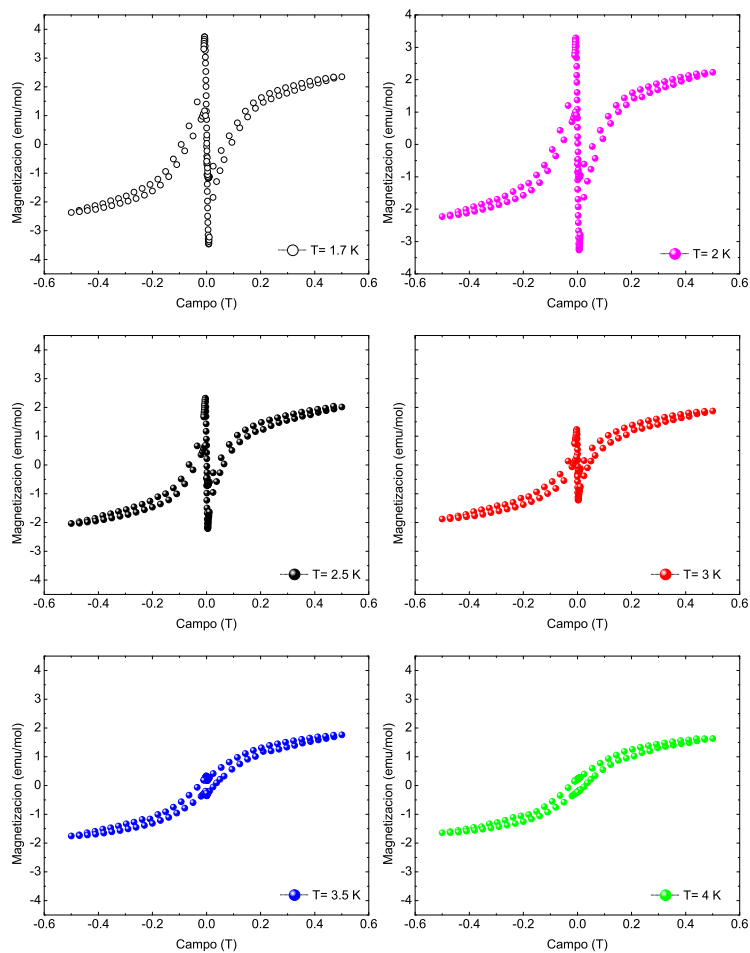


Figura 5.6: Magnetización como función del campo aplicado a  $T= 1.7, 2, 2.5, 3, 3.5, 4$  K para la muestra  $YNiC_{1.6}N_{\delta}$

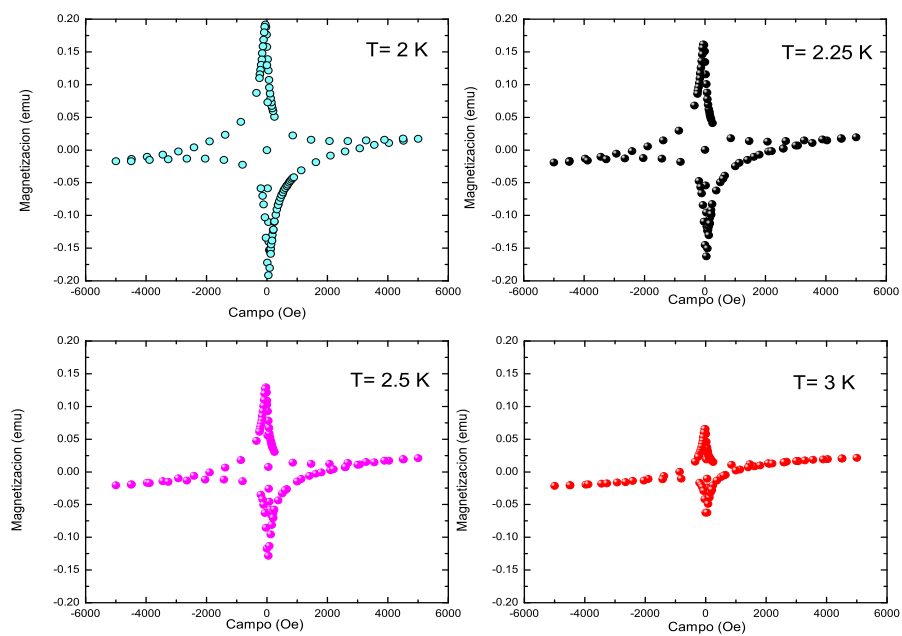


Figura 5.7: Magnetización como función del campo aplicado a  $T= 2, 2.25, 2.5, 3$  K para la muestra  $LaNiC_{1.9}Sb_{0.1}$

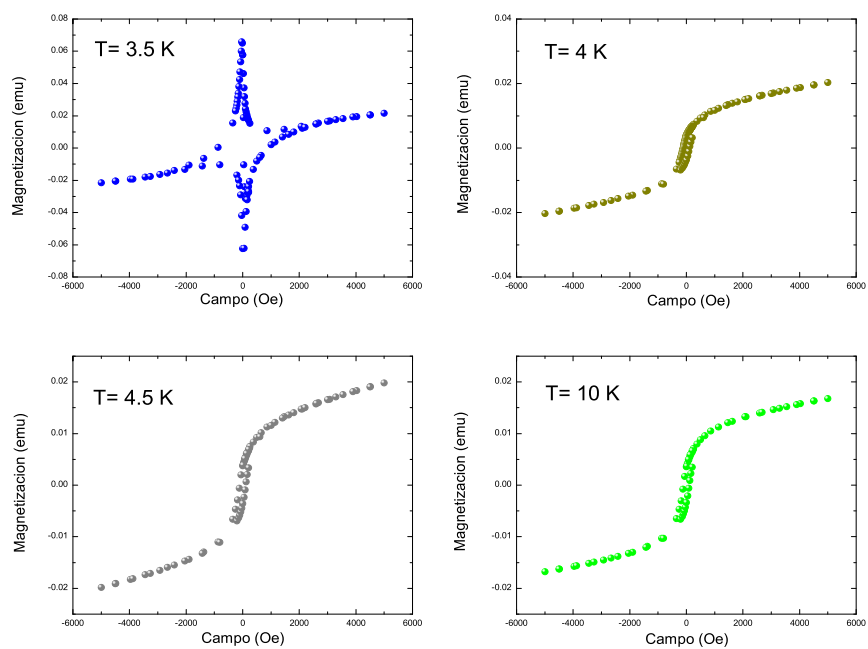


Figura 5.8: Magnetización como función del campo aplicado a  $T = 3.5, 4, 4.5, 10$  K para la muestra  $LaNiC_{1.9}Sb_{0.1}$

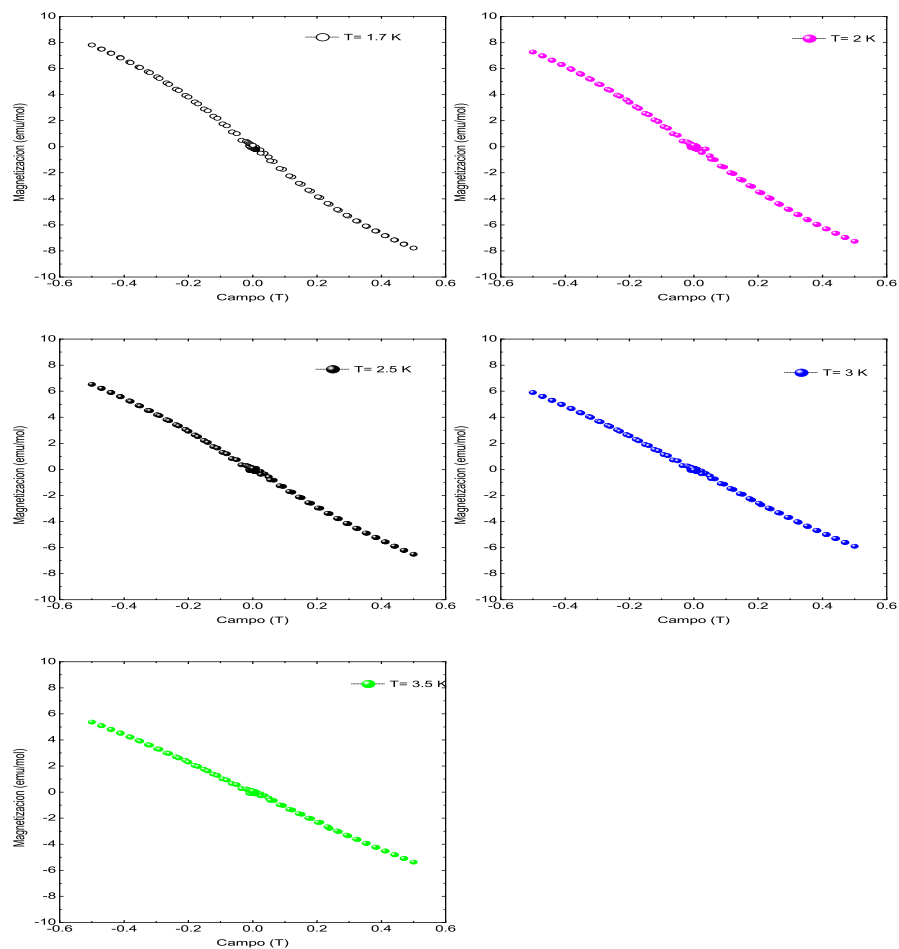


Figura 5.9: Magnetización como función del campo aplicado a  $T= 1.7, 2, 2.5, 3, 3.5$  K para la muestra  $YNiC_{1.96}Sb_{0.04}$ .

## Parte III

M vs T de  $LaNiC_{2-x}Sb_x$ .

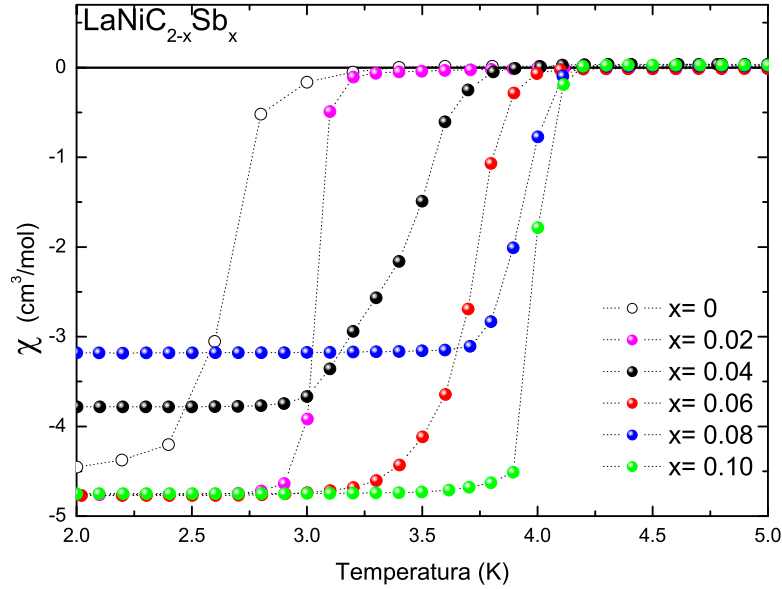


Figura 5.10: Susceptibilidad magnética  $\chi(T)$  normalizada (blindaje) como función de la temperatura para la serie  $LaNiC_{2-x}Sb_x$ .

En este apéndice se muestran mediciones de susceptibilidad ( $\chi$ ), como función de la temperatura ( $T$ ) para la serie  $LaNiC_{2-x}Sb_x$  con  $x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$  y  $0.1$ . Para estas mediciones se utilizó un MPMS de la marca Quantum Design con modelo 5S en las siguientes condiciones:

- Campo aplicado: 10 Oe modo DC (susceptibilidad) y  $\pm 0.5$  T ( $M - H$ )
- Rango de temperatura: 2 a 6 K
- Tamaño de paso: 0.1 K a 2 K/min
- Peso de la muestra: 200 mg.

Las muestras fueron molidas hasta obtener un polvo fino oscuro el cual fué introducido en cápsulas plásticas, para su medición dentro del equipo. Las figuras 5.10 y 5.11 muestran el comportamiento de  $\chi$  vs  $T$  obtenido en la medición sin normalizar los valores de  $\chi$  a 1.



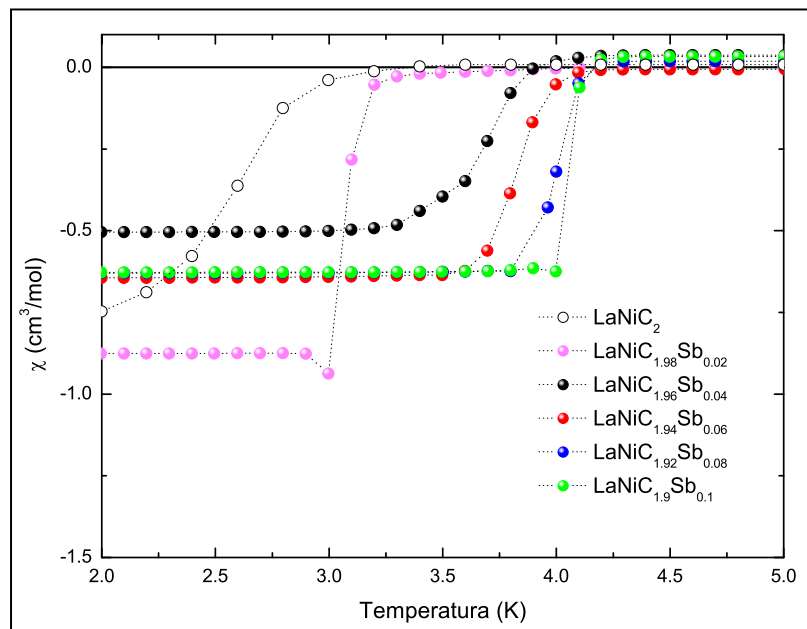


Figura 5.11: Susceptibilidad magnética (Meissner) como función de la temperatura para la serie  $\text{LaNiC}_{2-x}\text{Sb}_x$ .