



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL  
SISTEMA SUPERCONDUCTOR  $Nb_{1-x}Mo_xC$ ,  
con  $x= 0,00, 0,25, 0,50, 0,75$  y  $1,00$ ”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

P R E S E N T A:

LUIS ANTONIO RIVERA CAMPOS



MÉXICO, D.F.

2014



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.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: **MARÍA ELENA VILLAFUERTE Y CASTREJÓN**

**VOCAL:** Profesor: **LAURO BUCIO GALINDO**

**SECRETARIO:** Profesor: **MARTÍN ROMERO MARTÍNEZ**

**1° SUPLENTE:** Profesor: **GUSTAVO TAVIZÓN ALVARADO**

**2° SUPLENTE:** Profesor: **PRAXEDIS ISRAEL SANTAMARÍA MATA**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM**

ASESOR DEL TEMA:

**Dr. Martín Romero Martínez**

SUPERVISOR TÉCNICO:

**Dr. Raúl Escamilla Guerrero**

SUSTENTANTE:

**Luis Antonio Rivera Campos**



# Índice

---

<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>2. ANTECEDENTES .....</b>	<b>6</b>
<b>3. MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>10</b>
3.1 Conductor Perfecto .....	10
3.2 Diamagnetismo Perfecto (Efecto <i>Meissner-Ochsenfeld</i> ) .....	12
3.2.1 Permeabilidad Magnética .....	13
3.3 Superconductores Tipo I y Tipo II .....	14
3.3.1 Superconductores Tipo I .....	17
3.3.2 Superconductores Tipo II .....	17
3.4 Teoría BCS.....	18
<b>4. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>22</b>
4.1 Síntesis del Sistema.....	22
4.1.1 Preparación de Muestras .....	22
4.1.2 Síntesis por <i>Horno de Arco de Vacío</i> .....	23
4.1.3 Molienda .....	25
4.2 Técnicas de Caracterización .....	25
4.2.1 Difracción de Rayos X (DRX) .....	25
4.2.2 Refinamiento Estructural por el Método <i>Rietveld</i> .....	28
4.2.3 Curvas Características de <i>M</i> vs <i>T</i> .....	29
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>30</b>
5.1 Caracterización Estructural .....	30
5.1.1 Patrones de Difracción de las Muestras Obtenidas .....	30
5.1.2 Resultados de Refinamiento .....	35
5.2 Caracterización a Bajas Temperaturas .....	39
<b>6. CONCLUSIONES .....</b>	<b>43</b>
6.1 Síntesis y Análisis por DRX .....	43
6.2 Refinamiento <i>Rietveld</i> .....	44
6.3 Análisis de Magnetización .....	44
6.4 Conclusiones generales .....	44

---

<b>ANEXOS</b> .....	<b>46</b>
Anexo 1. Datos de Reactivos y Equipos Utilizados en el Desarrollo Experimental .....	46
Anexo 2. Datos Sobre las Masas Teóricas y Experimentales de Cada Reactivo .....	48
Anexo 3. Difractogramas Experimentales .....	50
Anexo 4. Fichas de las Bases de Datos ICDD e ICSD .....	55
Anexo 5. Curvas Experimentales de $M$ vs $T$ .....	64
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>67</b>

# Abreviaturas

Abreviatura	Descripción
$T$	Temperatura
$T_c$	Temperatura crítica
K	Kelvin (Unidad)
$R$	Resistencia eléctrica
$T_{curie}$	Temperatura de Curie
$\vec{B}_{ext}$	Campo magnético aplicado
$\mu_r$	Permeabilidad magnética relativa
$B$	Inducción magnética
$H$	Intensidad de campo magnético
$M$	Magnetización
$H_c$	Campo magnético crítico
$H_{c1}$	Primer campo magnético crítico
$H_{c2}$	Segundo campo magnético crítico
$H_{c(T)}$	Campo magnético crítico en función de la temperatura
$H_{c(0K)}$	Campo magnético crítico teórico a cero Kelvin
$p_n$	Momento del electrón "n" antes de la colisión
$p'_n$	Momento del electrón "n" después de la colisión
$q$	Momento del fonón producido durante la colisión
A	Ampere (Unidad)
DRX	Difracción de rayos X
$\lambda$	Longitud de onda
Å	Ångström (Unidad)
V	Volt (Unidad)
$K_\alpha$	Longitud de onda característica de un átomo, del nivel $n = 2$ a $n = 1$
$K_\beta$	Longitud de onda característica de un átomo, del nivel $n = 3$ a $n = 1$
$n$	Orden de reflexión
$d$	Distancia interplanar de un cristal
$\theta$	Ángulo de incidencia de la radiación respecto a la muestra
bar	Bar (Unidad)

# 1

## Introducción

---

Desde el descubrimiento de la superconductividad, hace más de 100 años de este suceso; se han tratado de desarrollar compuestos útiles para muchas aplicaciones.

En el inicio de la historia de la superconductividad se pueden encontrar temperaturas de transición bajas, en un intervalo de 4 a 8 K, difíciles de alcanzar en un laboratorio convencional<sup>[1]</sup>; pero ahora al paso de los años se han logrado sintetizar y caracterizar varios materiales superconductores que logran tener temperaturas altas en comparación a las de hace años, siendo la  $T_c$  más alta registrada hasta el momento de  $\sim 138$  K<sup>[2][3]</sup>.

La búsqueda de este tipo de superconductores se origina en propiedades de transporte de energía eléctrica, por un largo camino, sin pérdida por resistencia eléctrica.

La actividad principal que se debe tomar en cuenta, es la investigación básica para poder predecir con precisión, cómo es que se pueden crear materiales superconductores con  $T_c$  variables, y propiedades diferentes, esto según nuestra necesidad. Esta predicción se puede lograr estudiando y experimentando con sintetizar diferentes materiales, como aleaciones, o cerámicas; cambiando las cantidades de elementos o compuestos químicos a utilizar, así como variar condiciones de síntesis; o incluso hacer cambios en los tratamientos previos, esto

a la posterior aplicación de un supuesto material dentro del ámbito de desarrollo humano.

Aunque una gran parte de la investigación básica de los superconductores se ha hecho en referencia a los cupratos<sup>a</sup>, ya que han dado como resultado temperaturas críticas altas; ciertos grupos de trabajo se han abierto a la posibilidad de experimentar con compuestos diferentes, como alternativa para probar su eficacia, como lo son los boruros, nitruros y carburos.

Los carburos son compuestos que se caracterizan por su elevada resistencia mecánica y térmica (puntos de fusión típicamente del orden de unos 3000 a 4000°C). Se utilizan en la elaboración de utensilios de cerámica y de maquinaria, por ejemplo en materiales abrasivos o como recubrimientos en piezas que tienen que resistir abrasiones mecánicas.

Se han logrado sintetizar carburos de diferentes elementos metálicos y no metálicos, como el carburo de silicio (SiC), carburo de aluminio (Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>), carburo de calcio (CaC), carburo de boro (B<sub>4</sub>C<sub>4</sub>), carburo de niobio (NbC), carburo de molibdeno (MoC). Etc. Estos compuestos generalmente se obtienen combinando polvos de carbono y del elemento deseado en cantidades necesarias dependiendo la estequiometría deseada.

En varios de estos compuestos se ha visto que se presenta el fenómeno de superconductividad a temperaturas en el intervalo de 5 a 15K. Específicamente en el ámbito de los compuestos que presentan la propiedad de superconductividad se ha generado un gran interés, ya que se ha visto que pequeñas variaciones en el contenido de carbono (MC<sub>1-x</sub>, donde M es un elemento de transición) induce cambios drásticos en la temperatura crítica de los mismos. Esto da pauta a que se puedan realizar más estudios sistemáticos en cómo encontrar la estequiometría exacta para sintetizar superconductores con una  $T_c$  más alta.

---

<sup>a</sup> Óxidos de cobre.

Estos materiales tienen una estructura cúbica centrada en las caras (FCC), con grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ , su parámetro de red “a” tiene un valor de  $\sim 4 \text{ \AA}$  (Ver Figura 1.1).

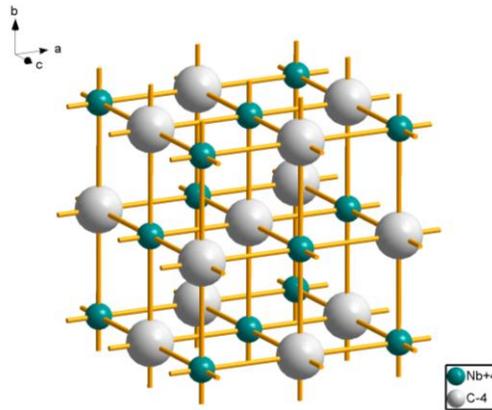


Fig. 1.1 Estructura cúbica centrada en el cuerpo  $Fm\bar{3}m$  para el carburo de niobio y molibdeno.

Un caso particular es en el compuesto MoC, ya que además de presentar la fase cubica ( $Fm\bar{3}m$ ), también presenta una fase alotrópica con grupo espacial ( $P6_3/mmc$ ) (Ver Figura 1.2).

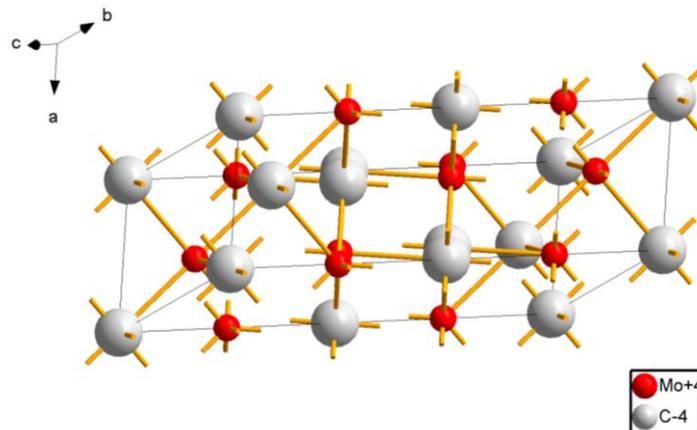


Fig. 1.2 Estructura hexagonal  $P6_3/mmc$  del carburo de molibdeno.

Dos compuestos en particular que han presentado estos cambios en la  $T_c$  al momento de cambiar la estequiometría de carbono, son el carburo de niobio ( $\text{NbC}^{[4][5][6]}$ , (Nb (IV)) y el carburo de molibdeno ( $\text{MoC}^{[4][6]}$ , (Mo (IV))).

El carburo de niobio es un material refractario de cerámica, muy duro, de uso comercial en brocas para herramientas de corte. Por lo general procesados por sinterización, y es un aditivo frecuente en los carburos cementados. Tiene la apariencia de un polvo metálico marrón-gris con brillo púrpura. Es altamente resistente a la corrosión. Mientras que el carburo de molibdeno tiene aplicaciones en aceros, herramientas de corte, superaleaciones, pulvimetalurgia de piezas y partes de equipos que deben resistir al desgaste, electrodos, y en los últimos años está siendo utilizado como catalizador. Estos catalizadores presentan una alta actividad y son estables a elevadas temperaturas.

El carácter superconductor del NbC y MoC fue registrado desde 1954<sup>[4]</sup>, donde George F. Hardy y John K. Hulm sintetizaron estos materiales por Horno de Arco al Vacío; los productos fueron caracterizados por mediciones de resistencia contra temperatura, logrando obtener una temperatura crítica máxima de 10,5K y 7,8 K, respectivamente. Estudios posteriores han mostrado que la  $T_c$  en estos materiales se puede incrementar aún más; NbC  $T_c \sim 11,1K$  y MoC  $T_c \sim 14,3K$ <sup>[5][6]</sup>.

Hasta el momento se ha realizado poca investigación sobre la solución sólida  $Nb_{1-x}Mo_xC$ , por lo tanto este trabajo se enfoca la realización de un análisis sistemático de los cambios en la estructura cristalina y la  $T_c$ , al momento de tener una sustitución de átomos de Nb por átomos de Mo dentro de esta solución sólida. En este análisis se sintetizarán 5 muestras con valores para x de 0,00, 0,25, 0,50, 0,75 y 1,00.

Ya que ambos compuestos extremos de la serie, NbC y MoC, presentan características similares, se espera que al momento de ir adicionando poco a poco molibdeno en la red cristalina del carburo de niobio, se puedan observar tendencias lineales en los cambios de las propiedades ya mencionadas, es decir, en primera instancia se espera que la estructura cúbica no cambie y que solamente se dé una tendencia lineal de disminución en el valor del parámetro de red "a", ya que este parámetro tiene un valor menor en el caso de MoC que con NbC. De igual manera se espera que el valor de la temperatura crítica vaya

aumentando de manera lineal conforme se vaya aumentando el valor de “x” en la sustitución.

Estos cambios darán información de sí es que la estructura de un compuesto cambia o no, al momento de ir intercambiando átomos de la red de una cierta especie química, por otros de una especie diferente. Igualmente dirán si este cambio en el parámetro de red afecta directamente el valor de la  $T_c$  del compuesto.

Para este trabajo, se sintetizó cada muestra correspondiente a un valor de “x” por un método bastante eficiente en cuestión de fundición de elementos con altos puntos de fusión, siendo este el Horno de Arco de Vacío (Vacuum Arc Melting Furnace). Después se caracterizaron las muestras por Difracción de Rayos X (DRX). Por medio del software MAUD<sup>®</sup> se realizó un refinamiento estructural a los parámetros de red de la estructura cristalina de cada muestra, que previamente fueron identificados con ayuda del software MATCH<sup>®</sup>. Al final se obtuvieron las curvas de magnetización contra temperatura para obtener las temperaturas críticas de cada muestra.

# 2

## Antecedentes

Hace más de un siglo, ocurrió uno de los más interesantes descubrimientos de la ciencia: la superconductividad. Este evento marco el inicio de una investigación más profunda en el área de los materiales cerámicos, ya que se pudieron aplicar teorías que antes no se creían adecuadas a este estudio, como la mecánica estadística, al tratar de explicar como un modelo bosónico la interacción entre electrones.

Este suceso fue observado por primera vez en 1908, por el físico Heike Kammerlingh Onnes. Esto ocurrió al momento de que él logró enfriar una muestra de mercurio a una temperatura, que es la temperatura de ebullición del helio<sup>b</sup>.

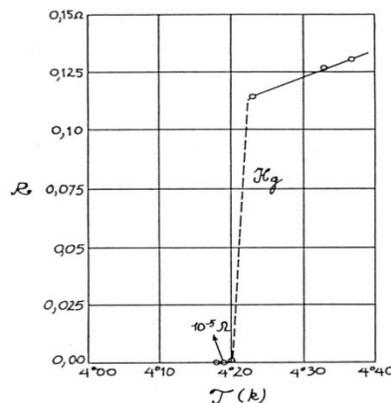


Fig. 2.1 Gráfica original de resistencia vs temperatura del experimento realizado por Onnes

<sup>b</sup> La temperatura de licuefacción del helio es de 4,22 K.

Onnes esperaba que la resistencia eléctrica del material descendiera a cero gradualmente conforme la temperatura bajara poco a poco. Al momento de medir la resistencia del mercurio, se observó que la resistencia del material llegaba a un valor de cero de forma brusca a partir de una temperatura en especial. A este nuevo estado resultante él lo llamó *Estado Superconductor*, y a la temperatura a partir de la cual el mercurio perdía su resistencia eléctrica<sup>c</sup>, la llamó *Temperatura Crítica* ( $T_c$ ) (Figura 2.1).

Tiempo después, en 1933, los físicos alemanes Walther Meissner y Robert Ochsenfeld descubrieron lo que sería llamado el *Efecto Meissner*<sup>[7][8]</sup>. Esto fue observado como una expulsión de las líneas de flujo de un campo magnético aplicado a un superconductor, esto a partir de su temperatura crítica.

Ya en 1950 se tenía una idea más profunda acerca de cómo era que trabajaba la superconductividad en cuestión de los elementos usados para sintetizar estos materiales. Se observó que la temperatura de transición al estado superconductor dependía de un efecto isotópico, lo que llevó a pensar que este fenómeno tendría una relación entre los electrones de conducción, y la red cristalina del material.

En 1957 se pudo dar una explicación teórica por parte de John Bardeen, Leon Neil Cooper y John Robert Schrieffer, en una teoría que sería llamada poco después Teoría BCS<sup>d</sup>. Esta teoría se basa principalmente en la atracción que hay entre dos electrones, aún cuando existe una repulsión coulombiana por tratarse de dos cargas del mismo signo. Se pudo comprobar que existe una interacción entre el movimiento de la red cristalina del material (fonones), y el flujo de carga (electrones). Este acoplamiento nos da a entender que existe una cierta “polarización” en la red al momento de que las cargas pasan cerca de los cationes del material, dando como resultado los pares electrónicos, llamados *Pares de Cooper*<sup>[5][6]</sup>.

---

<sup>c</sup> La  $T_c$  del mercurio es de 4,15 K.

<sup>d</sup> En 1972 los 3 personajes recibieron el Premio Nobel de Física por esta teoría.

Un caso importante fue en el año de 1986, en un laboratorio de IBM en Zurich, Suiza, se lograron sintetizar materiales superconductores de una  $T_c$  en el intervalo de 90-100 K<sup>[9][10]</sup>, siendo el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  el más representativo. Poco a poco se logró constatar, que también en estos superconductores de alta temperatura (HTC, por sus siglas en inglés), se da la superconductividad con base en los pares de Cooper, al igual que los superconductores de baja  $T_c$  (superconductores convencionales).

Una característica importante de estos materiales, es la presencia de planos de óxido de cobre ( $\text{CuO}_2$ ), los cuales se encuentran intercalados entre cada catión de Y o Ba. Bajo estudios posteriores se encontró que la superconductividad se da por estos mismo planos de óxido de cobre, ya que estos funcionan como “caminos” por donde pueden fluir los electrones<sup>[11][12][13]</sup>.

Otro ejemplo de este tipo de materiales, fue casi 10 años después<sup>[14]</sup>, ya que se logró sintetizar un material de los ahora llamados rutenocupratos  $\text{RnSr}_2\text{LnCu}_2\text{O}_8$  (Ln = Sm, Eu y Gd), el cual bajo ciertos tratamientos se observó que se vuelve ferromagnético, con  $T_{curie} \sim 133$  K, pero también se logró ver que se vuelve superconductor a una  $T_c \sim 46$  K. Este descubrimiento puso en jaque a la teoría BCS, ya que esta predice que no pueden coexistir la superconductividad y el magnetismo en estados microscópicos.

Esta cerámica también fue estudiada a nivel de estructura cristalina, dando como resultado que, así como el  $\text{YBaCuO}$ , esta cuenta con planos de un óxido metálico, siendo ahora el caso del óxido de rutenio ( $\text{RuO}_6$ ).

Cálculos cuánticos de estructura de banda hechos hacia este material, sugieren que la superconductividad puede ser inducida por cambios o sustituciones parciales, de las especies químicas de un material dado, por lo que se vuelve indispensable el estudio de estas acciones, y los cambios que pudieran haber en las respectivas propiedades del cerámico, para poder predecir adecuadamente las características y aplicaciones de futuros materiales superconductores.

Teniendo en cuenta lo dicho anteriormente, planteamos el siguiente desarrollo para este trabajo escrito:

En el primer capítulo se da una introducción sobre el trabajo realizado.

En el segundo capítulo se mencionan los antecedentes históricos referentes al descubrimiento de la superconductividad, así como su desarrollo hasta nuestros días.

El tercer capítulo trata la parte general de la superconductividad, siendo la parte de las propiedades electromagnéticas, así como dar un enfoque más preciso hacia la teoría que trata de explicar la superconductividad (superconductores tipo I).

En el cuarto capítulo se explica la metodología usada para la síntesis y la caracterización de la serie completa.

En el quinto capítulo se presentan los resultados obtenidos de este trabajo, para terminar con un apartado para nuestras conclusiones.

# 3

## Marco Teórico

---

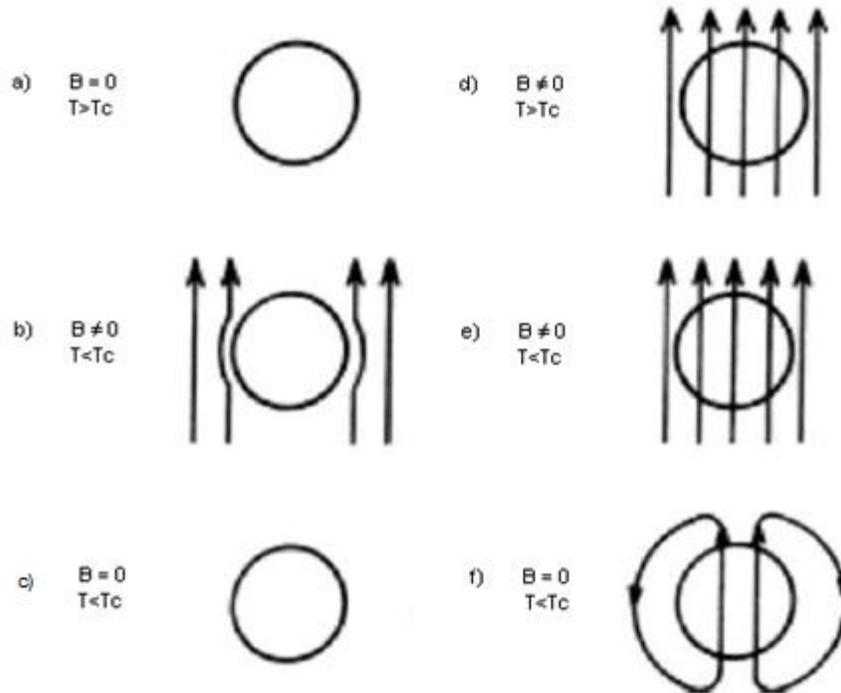
### 3.1 Conductor Perfecto

Como se ha venido estudiando desde hace años, los materiales conductores de electricidad, son aquellos por los cuales pueden circular los llamados *Portadores de Carga*, que dependiendo del material, pueden ser tanto cargas negativas, como positivas. Este movimiento de cargas se puede propiciar por la aplicación de un campo eléctrico al material, continuando con el flujo de corriente eléctrica mientras se mantenga estable el campo aplicado. Estos materiales tienen ciertas limitaciones, que pueden variar con el cambio de las condiciones propias del sistema, como son, presión, temperatura, tipo de material, etc.

Para el caso de un conductor perfecto se tiene que conforme vaya bajando la temperatura del sistema, la resistencia eléctrica del material ira descendiendo gradualmente hasta volverse cero.

Para describir de manera más precisa el comportamiento de este tipo de material, se harán algunas deducciones. Supongamos que se tiene un conductor por arriba de su temperatura crítica, sin un campo magnético aplicado (*Figura 3.1(a)*), al momento que se hace descender la temperatura más allá de su  $T_c$  y luego se aplica un campo magnético, este no podrá entrar en el material (*Figura 3.1(b)*), ya que como se había comentado, a partir de esta temperatura, el material

no acepta cambios en el campo magnético interno. Al momento de quitar el campo aplicado, no habrá cambio alguno en el material (*Figura 3.1(c)*).



*Fig. 3.1 Descripción de un conductor perfecto al momento de descender su temperatura por debajo de la  $T_c$ , sin aplicación previa de campo magnético ( a), b) y c)), y con aplicación previa al descenso de temperatura ( d), e) y f)).*

Ahora, si se tiene el mismo tipo de material, bajo el efecto de un campo magnético previo (*Figura 3.1(d)*), y luego es enfriado más allá de su  $T_c$  (*Figura 3.1(e)*), y se quita el campo magnético estando en una  $T < T_c$ , se observará cómo el campo magnético se conserva (*Figura 3.1(f)*), esto ya que se crean corrientes superficiales en el material, de tal modo que el campo en el interior de él tenga el mismo valor que tenía antes de bajar la temperatura más allá de la temperatura crítica.

Esto da a entender en general, que el estado de magnetización del material, depende mucho de la manera en la cual se alcance el estado final.

Desde su descubrimiento, se pensaba que los superconductores eran conductores perfectos, y por ende deberían de tener un comportamiento como el

descrito anteriormente. Poco después, con estudios de los científicos Fritz W. Meissner y Robert Ochsenfeld, se pudo comprobar que para un superconductor, esta regla no es válida.

### 3.2 Diamagnetismo Perfecto (Efecto *Meissner-Ochsenfeld*)

Al paso del tiempo se trataron de encontrar teorías que explicaran el comportamiento, tanto de un superconductor, como de un conductor perfecto, esto más que nada, aplicando las teorías clásicas de electromagnetismo, como las ecuaciones de Maxwell. Al final de estos estudios se llegó a la conclusión de que la variación respecto al tiempo, de la inducción magnética en el interior de un superconductor, debería de ser cero. Esto dio como resultado que, dependiendo si la muestra era llevada por debajo de su temperatura crítica, en presencia o ausencia de un campo magnético aplicado, el flujo magnético debía ser atrapado o rechazado, sin variación alguna dentro del material.

Más de 20 años después del descubrimiento de la superconductividad, en 1933, los científicos Fritz W. Meissner y Robert Ochsenfeld descubrieron que, teniendo un cristal de estaño dentro de un campo magnético externo  $\vec{B}_{ext}$ , la intensidad del campo magnético aplicado cambiaba bruscamente, esto cuando la muestra cristalina se encontraba a una temperatura menor a su  $T_c$ ; El fenómeno parecía ser una expulsión de las líneas de campo, esto del interior del material.

Después de varios experimentos con varios tipos de superconductores, llegaron a la conclusión de que no importa que muestra se maneje, e independientemente de que el material se enfríe dentro o fuera de un campo magnético aplicado, el campo magnético dentro del material es cero. Este comportamiento es como si tuviera permeabilidad cero (es decir, un superconductor se comporta en muchas maneras como un diamagneto perfecto, ya que ambos comparten muchas propiedades). Este fenómeno fue llamado

*Exclusión de Flujo* o *Efecto Meissner-Ochsenfeld*<sup>e</sup>, esto en honor a sus descubridores.

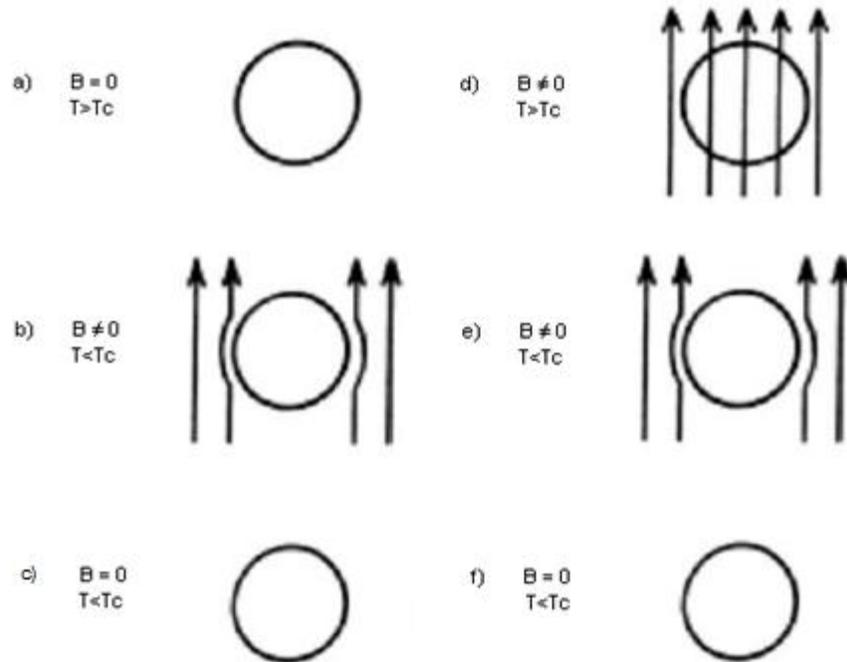


Fig. 3.2 Descripción gráfica del efecto Meissner en un superconductor a diferentes temperaturas, en presencia (a, b) y c), y ausencia de campo magnético (d, e) y f).

En la Figura 3.2 se explica cómo, partiendo de diferentes circunstancias, como lo es la aplicación de un campo magnético (*Figura 3.2(a)*), o la ausencia del mismo (*Figura 3.2(d)*), el resultado es el mismo al enfriar la muestra, siendo este la expulsión de las líneas de fuerza del campo magnético del interior del material (*Figura 3.2(b) y (e)*), finalizando ambos experimentos en un caso idéntico: el superconductor no presenta cambios internos en la densidad de flujo magnético (*Figura 3.2(c) y (f)*).

### 3.2.1 Permeabilidad Magnética

Para dar una explicación rápida a la permeabilidad magnética, desde el lado físico, es necesario hacer unas cuantas suposiciones.

<sup>e</sup> Comúnmente se le conoce solamente como "Efecto Meissner".

Supongamos que tenemos una muestra superconductora, a la cual se le aplica un campo magnético externo  $\vec{B}_{ext}$ , el campo dentro del material va a ser igual a  $\mu\vec{B}$ , donde  $\mu$  es la permeabilidad magnética absoluta<sup>[7]</sup>. Esta propiedad se puede definir como la facilidad que tienen los materiales, para dejar pasar las líneas de fuerza dentro del material. Ahora bien,  $\mu$  la podemos expresar como:

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (1)$$

Donde  $\mu$  es el coeficiente de permeabilidad,  $B$  es la inducción magnética o densidad de flujo en Gauss, y  $H$  es la intensidad del campo magnético en Oersteds. Para efectos prácticos, definiremos las siguientes circunstancias dependiendo de los valores obtenidos para  $\mu$ :

- Materiales “Diamagnéticos” (*cuando  $\mu \ll 1$* )
- Materiales “No Magnéticos” (*cuando  $\mu = 1$* )
- Materiales “Paramagnéticos” (*cuando  $\mu > 1$* )
- Materiales “Ferromagnéticos” (*cuando  $\mu \gg 1$* )

### 3.3 Superconductores Tipo I y Tipo II

Como se ha visto, un superconductor es un material que al descender su temperatura, pierde su resistencia eléctrica a partir de una cierta temperatura, llamada *Temperatura Crítica* ( $T_c$ ). En la zona de la  $T_c$ , hay una transición del estado normal, al estado superconductor, y esta se puede definir con ayuda de la parte termodinámica de un material.

La principal diferencia de un superconductor con un conductor perfecto, es que en el conductor perfecto la resistencia eléctrica va decreciendo poco a poco, esto conforme se va disminuyendo la temperatura.

Ahora bien, dependiendo de las propiedades del material superconductor, como son su temperatura crítica, composición química, así como su

comportamiento bajo los efectos de un campo magnético aplicado, podemos saber si se trata de un superconductor tipo I o uno tipo II.

En esta primera parte, abordaremos las diferencias de tipo I y II, vistas desde el punto de vista de la aplicación de una densidad de flujo magnético externo  $\vec{B}_{ext}$ ; y la respuesta del material, como un campo crítico  $H_c$ , soportable por el material dado por la magnetización  $M$  del mismo.

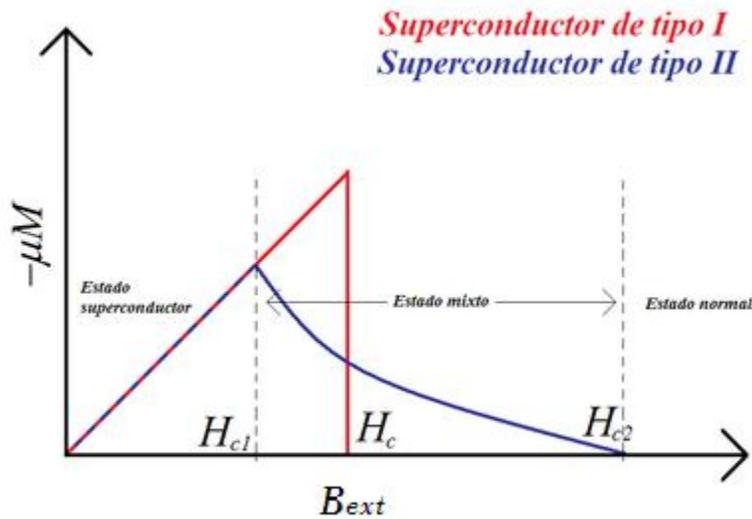


Fig. 3.3 Descripción del comportamiento magnético de los dos tipos de superconductores, el tipo I en rojo, y el tipo II en azul.

En el caso de un superconductor de tipo I, con la ayuda de la Figura 3.3 (línea roja), se puede observar cómo aplicando un campo magnético externo, desde cero, hay un aumento de la magnetización del material, dada en este caso por  $-\mu M$ . Este aumento se da gradualmente hasta un campo donde se da una caída abrupta de la magnetización, esto en un punto exacto del campo magnético aplicado ( $\vec{B}_{ext}$ ), conocido como “Campo Magnético Crítico”, o  $H_c$ . Esta caída da como resultado la diferencia entre estado normal y el estado superconductor, siendo el normal antes de la  $T_c$ , y también antes del  $H_c$ ; y el estado superconductor después de la  $T_c$  del  $H_c$ . La curva roja puede ser considerada como la frontera entre el estado termodinámicamente normal y el superconductor.

Para lo que es un superconductor tipo II, observamos en la misma Figura 3.3 (línea azul) como de igual manera, al aumentar el campo magnético  $\vec{B}_{ext}$  la muestra poco a poco se va magnetizando, pero a diferencia de los tipo I la magnetización no cae abruptamente en el campo crítico, sino que a partir de ese punto, se da la caída de la magnetización poco a poco, esto hasta llegar a cero. Al primer campo crítico se le denomina  $H_{c1}$  y al segundo, por analogía,  $H_{c2}$ .

Esto indica que a partir de  $H_{c1}$  el campo magnético  $\vec{B}_{ext}$ , al ir aumentando, va penetrando poco a poco el material, dando como resultado la pérdida gradual del estado superconductor, hasta llegar a  $H_{c2}$  donde el material paso a un estado normal, teniendo entre  $H_{c1}$  y  $H_{c2}$  un estado “mixto”.

Pasando a la segunda parte, se examinarán los comportamientos de ambos tipos de superconductores, ahora apreciados desde el punto de vista de los cambios del campo magnético crítico  $H_c$ , obtenidos respecto a las variaciones de temperatura  $T$ . Para ello se tiene el apoyo de la Figura 3.4.

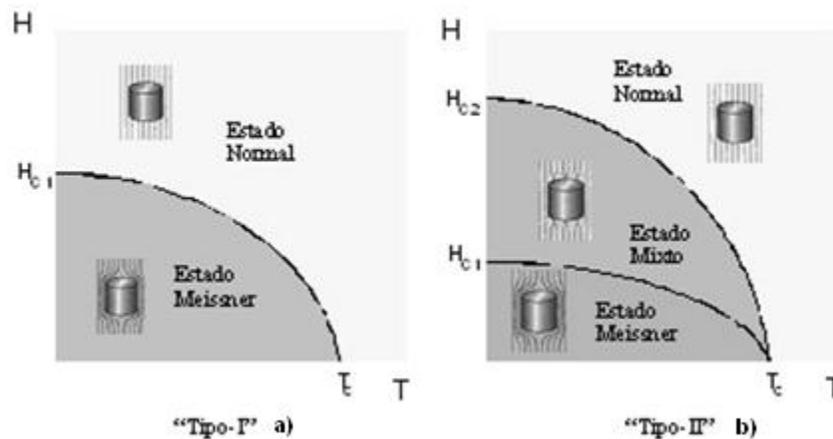


Fig. 3.4 Campo magnético crítico en función de la temperatura para: a) superconductores tipo I, y b) superconductores tipo II.

La figura anterior muestra las curvas de  $H_c$  vs  $T$  para cada tipo de superconductor, siendo a) para los tipo I, y b) para los tipo II.

Como se observa en ambos casos, el campo magnético crítico es dependiente de la temperatura, y como se había dicho anteriormente para el caso

de la variación de magnetización, el superconductor tipo II se caracteriza por tener un estado “mixto”, donde coexisten tanto el estado normal, como el superconductor, siendo lo contrario para los tipo I, donde hay una frontera clara entre ambos estados. Esta propiedad se nota más fácilmente en la curva (*Figura 3.4 (b)*), donde ya claramente se ven ambos campos  $H_{c1}$  y  $H_{c2}$ . Cabe resaltar que las curvas se ajustan a la siguiente ecuación:

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

Donde  $H_{c(T)}$  es el campo crítico a una temperatura dada,  $T$  es la temperatura dada para la muestra,  $T_c$  es la temperatura crítica del material, y  $H_{c(0K)}$  es el campo crítico teórico a cero Kelvin.

Como se ha visto visto, los superconductores comparten muchas características, pero las mayores diferencias se encuentran en el comportamiento magnético. Esto depende en gran medida del comportamiento de los electrones dentro del material.

### 3.3.1 Superconductores Tipo I

Todos los superconductores tipo I son elementos puros, aunque no todos los elementos químicos son de este tipo. Estos materiales se caracterizan por la abrupta destrucción de la superconductividad a partir de la aplicación de un campo externo  $\vec{B}_{ext}$ , igual o mayor al campo crítico  $H_{c(T)}$  característico del material. Igual vemos que  $H_{c(T)}$  depende de la temperatura. En la ecuación (2) podemos notar que cuando el material se encuentra a la temperatura crítica  $T_c$ , en campo crítico es cero,  $H_{c(T_c)} = 0$ .

### 3.3.2 Superconductores Tipo II

Estos materiales superconductores se caracterizan por ser en su gran mayoría aleaciones, o compuestos a base de óxidos. Estos, como los tipo I, satisfacen de igual manera la Ecuación (2), pero su principal diferencia se encuentra en que solo llegan a ajustarse hasta un  $H_{c1}$ , a partir del cual el campo

aplicado  $\vec{B}_{ext}$  empieza a penetrar poco a poco al interior del material, hasta llegar a un segundo valor crítico  $H_{c2}$ , en el cual el campo aplicado ha penetrado totalmente al material y este vuelve a su estado normal.

El estado entre  $H_{c1}$  y  $H_{c2}$  se le llama *Estado Mixto*, aquí se presentan tanto el estado superconductor como el normal, ya que pueden encontrarse regiones del material que tienen campo magnético, y otras no. Estas regiones sin campo dentro tienen características cilíndricas, por las cuales son llamadas *vórtices*, y se encuentran de manera paralela a las líneas de flujo del campo aplicado. Estos vórtices, conforme se vaya aumentando el campo aplicado llegando hasta  $H_{c2}$ , irán aumentando su tamaño hasta completar toda la estructura del material, logrando que la superconductividad sea destruida.

### 3.4 Teoría BCS

Esta teoría trata de dar una explicación microscópica, o mejor dicho, cuántica, al comportamiento de los superconductores tradicionales (Tipo I) de baja  $T_c$  (<23 K). Ésta fue propuesta en 1957 por John Bardeen, Leon Neil Cooper y John Robert Schrieffer. A continuación se mencionan las características más importantes de estos superconductores tipo I, así como su explicación bajo la teoría BCS:

- Resistencia eléctrica cero. Cuando el material se encuentra por debajo de su  $T_c$ , este no presenta resistencia eléctrica al paso de corriente eléctrica, no importando si es corriente directa o alterna.
- Efecto *Meissner- Ochsenfeld*. Una vez que el material se encuentra en su estado superconductor, no permite la existencia de campo magnético dentro de él.
- La estructura cristalina no cambia con el cambio de estado. La estructura del material no cambia de ninguna forma (ni simetría ni dimensiones), al pasar del estado normal al superconductor, ni en sentido contrario<sup>15</sup>.

- Efecto isotópico. Este efecto fue descubierto por Emanuel Maxwell en 1950<sup>f</sup> al examinar muestras de mercurio natural y Hg<sup>198</sup>, exponiéndolas a bajas temperaturas, este experimento dio como resultado una variación de la  $T_c$ , que es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa isotópica<sup>[16]</sup>. Esta relación se puede expresar de la siguiente manera:

$$T_c = k \left( \frac{1}{\sqrt{M}} \right) \quad (3)$$

Donde  $k$  es una constante y  $M$  es la masa isotópica de cada átomo.

- Cambio del *calor específico* en un superconductor. Por experimentos, se pudo observar que al momento de graficar el calor específico de un superconductor respecto a la temperatura, en el momento que el material llega a su  $T_c$ , hay una discontinuidad en la gráfica (como se muestra en la Figura 3.5).

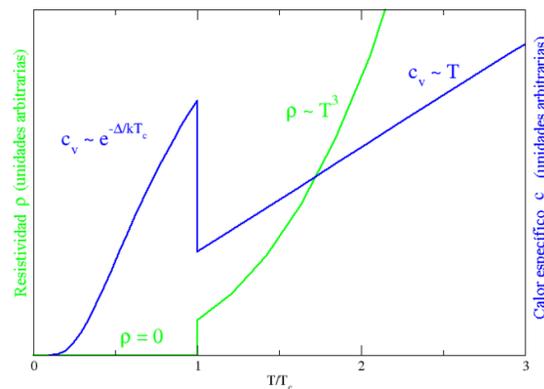


Fig. 3.5 Gráfica de resistencia (eje izquierdo), y calor específico (eje derecho), contra temperatura. Se muestra la discontinuidad de ambas curvas a la misma temperatura crítica.

Se pudo comprobar que esta transición es de segundo orden, ya que no hay cambios de volumen ni simetría (siendo estos cambios algo característico de una transición de primer orden).

<sup>f</sup> Se sabe que este efecto fue igualmente descubierto de manera independiente por Reynolds, Serin, Wright y Nesbitt, por el año de 1951.

La teoría BCS afirma que los electrones que se encuentran dentro del material, fluyen de tal manera que logran agruparse en pares, llamados *Pares de Cooper*, esto gracias a una interacción fonónica de la red cristalina (modos normales de vibración de la red).

Esta interacción electrón-fonón tiene la capacidad de acoplar dos electrones, de manera parecida a si estos tuvieran una atracción coulombica, aún cuando son 2 partículas de carga idéntica.

El acoplamiento de electrones nos da a entender que existe una cierta “polarización” en la red al momento de que las cargas pasan cerca de los cationes del material. De una manera más explícita, se puede decir que al pasar un primer electrón a través de la red, hay una atracción de los cationes hacia la carga negativa, modificando la red como lo muestra la Figura 3.6.

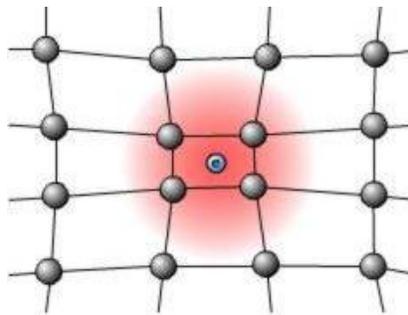


Fig. 3.6 Deformación de la red cristalina tras el paso de un electrón a través de ella.

Una vez deformada la red cristalina, se crea una densidad de carga positiva, que es capaz de atraer otro electrón de los alrededores de esa región cargada. Esto hace que fácilmente el segundo electrón pueda circular en el mismo sentido en el que la red se va deformando por el paso del primero, formando así un *Par de Cooper*.

La interacción electrón-fonón puede representarse como una colisión de 2 partículas, en donde hay una conservación de momento y de energía que se puede expresar de la siguiente manera:

$$p_1 = p'_1 + q \quad (4)$$

Donde  $p_1$  es el momento antes de la dispersión,  $p'_1$  es el momento después de la dispersión y  $q$  es el momento del fonón.

Inmediatamente después de la emisión del fonón, hay una absorción del mismo por otro electrón de la red que tiene un momento inicial  $p_2$ , dando lugar a:

$$p_2 = p'_2 + q \quad (5)$$

Sumando las Ecuaciones (4) y (5), se obtiene lo siguiente:

$$p_2 + p'_1 + q = p_1 + p'_2 + q \quad (6)$$

Ya que los fonones son idénticos, se pueden cancelar de la Ecuación (6), por lo tanto:

$$p_2 + p'_1 = p_1 + p'_2 \quad (7)$$

Gracias a la Ecuación (7), se puede observar como efectivamente hay una conservación de momento, así como de energía.

Lamentablemente esta teoría tiene limitantes, ya que no puede explicar las altas temperaturas críticas en los superconductores tipo II, así como tampoco explica cómo es que pueden haber dos campos críticos en un material, ni la existencia de un estado *mixto*. Esto se deriva de que en estados intermedios, existe una incertidumbre asociada a la energía, lo que hace que no haya una conservación neta de la energía. Por ello no se pueden aplicar las ecuaciones conservativas antes propuestas.

# 4

## Desarrollo Experimental

---

### 4.1 Síntesis del Sistema Superconductor $Nb_{1-x}Mo_xC$

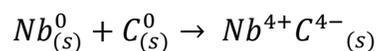
#### 4.1.1 Preparación de Muestras

Para la síntesis de las muestras del sistema  $Nb_{1-x}Mo_xC$ , primeramente se procedió a pesar cada uno de los reactivos necesarios, siendo estos Nb, Mo y C, tomando en cuenta en cada caso la estequiometría requerida para cada una de las muestras ( $x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$  y  $1$ ).

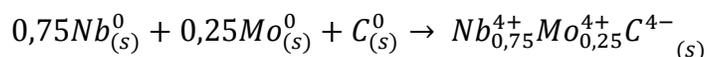
Después los reactivos pesados se mezclaron en un mortero de ágata, con ayuda de un disolvente volátil (acetona), con la finalidad de obtener una adecuada homogenización de cada muestra. La molienda se realizó manualmente por 20 minutos.

La información acerca de las características de cada reactivo, se encuentra en el Anexo 1. Las reacciones llevadas a cabo para cada muestra se explican a continuación:

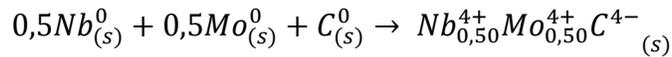
- NbC



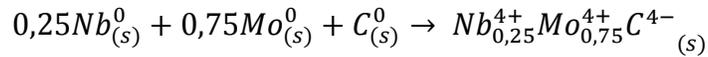
- $Nb_{0,75}Mo_{0,25}C$



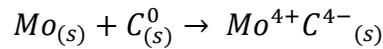
- $Nb_{0,50}Mo_{0,50}C$



- $Nb_{0,25}Mo_{0,75}C$



- $MoC$



Para la síntesis de cada muestra, se pesaron los reactivos de tal forma que el resultado final diera 0,5 gramos de producto.

En el Anexo 2 se encuentra toda la información de cálculos y masas experimentales de todas las muestras. En cada caso se tomaron en cuenta las impurezas de los reactivos para hacer los cálculos, esto con la finalidad de obtener una calidad de muestra aceptable.

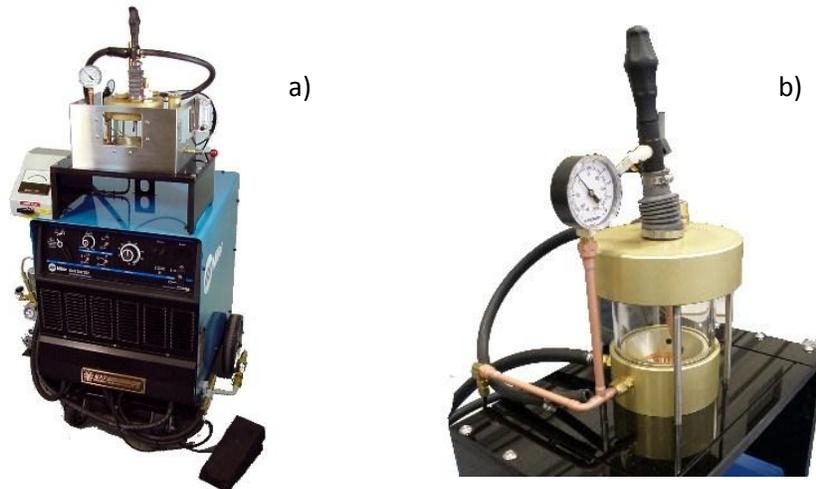
#### 4.1.2 Síntesis por *Horno de Arco de Vacío*

La síntesis de cada muestra se llevó a cabo por un tratamiento térmico bastante rápido, esto a comparación de los métodos más usados como Reacción en Estado Sólido, o Sol-Gel. Este método es llamado *Horno de Arco de Vacío*, o Vacuum Arc Melting Furnace. Fue elegido tanto por su rapidez, como por su versatilidad, aunque tiene ciertas desventajas, ya que no tenemos un completo control sobre las condiciones de síntesis. En primer lugar, el tiempo en el cual la muestra logra enfriarse es bastante corto, dando como resultado que el sistema cristalino no tenga suficiente tiempo para ordenar correctamente la mayoría de los átomos. Igualmente no se puede saber concretamente la temperatura a la cual se lleva a cabo la síntesis.

El horno de arco que se utilizó es un *Materials Research Furnances, Inc.*, modelo *TA-200* (*Figura 4.1 (a) y (b)*) (La descripción de este equipo, así como de los demás instrumentos utilizados, se encuentran en el Anexo 1).

Cada muestra fue colocada en el portamuestras (hecho de cobre (*Figura 4.1 (a)*) del horno, para después aplicarles un vacío con la ayuda de una bomba

mecánica acoplada al horno, posteriormente se llenó la cámara del portamuestras con argón, con el fin de purgar la misma. Este proceso se repitió 2 veces más para asegurar que el medio estuviera libre de oxígeno, y así evitar que hubiese una formación de óxidos por parte de los reactivos.



*Fig. 4.1 Horno de Arco marca Materials Research Furnance, Inc., modelo TA-200. a) Vista general del equipo, b) Portamuestras dentro de la cámara de vacío.*

Una vez que el sistema fue purgado, se procedió a colocar dentro de la base de cobre un electrodo prefabricado de tungsteno en forma de punta, que tiene la función de cerrar el circuito del horno, teniendo como electrodo opuesto el portamuestras de cobre. Después se procedió a subir el amperaje del horno a 25 A, para después presionar el pedal del mismo y lograr que la corriente fluyera entre los electrodos, teniendo la muestra en medio del plasma formado.

Si no se lograba una correcta fusión de los reactivos, se aumentaba un poco el amperaje del aparato, cuidando de no sobrepasar los 50 A.

Una vez hecho eso, se repitió el procedimiento hasta lograr la fusión de los reactivos, obteniendo una muestra en forma de esfera, la cual se dejó en interacción con el plasma por otros 2 minutos, para homogenizar lo más posible la muestra. Finalizado el proceso, entre cada experimento se sacaba el portamuestras junto con el producto; la base de cobre se limpiaba con lijas de agua, y la punta de tungsteno se cambiaba.

### 4.1.3 Molienda

Después de obtener el producto de cada caso en forma de esfera, se procedió a moler cada una, metiéndola en una bolsa de plástico sellable para partirla en varias partes con la ayuda de un martillo.

El pedazo más grande se guardó para realizar análisis de magnetización contra temperatura.

Las partes restantes se colocaron dentro de una empastilladora para ser molidas con la ayuda de una presa hidráulica. Este proceso hizo de la muestra un polvo fino, que fue analizado posteriormente por DRX.

## 4.2 Técnicas de Caracterización

Una vez terminada la síntesis de las muestras, y la preparación de las mismas para análisis, se procedió con la caracterización de cada una.

### 4.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La primera técnica a utilizar fue la difracción de rayos X, esto para hacer una caracterización estructural de los materiales obtenidos. Para este estudio se utilizó un difractómetro marca *Siemens*, modelo *D5000*, con fuente emisora de cobalto ( $\lambda = 1.79029 \text{ \AA}$ )<sup>9</sup> (Figura 4.2). El software de manejo del equipo fue *Diffrac Plus XRD Commander* versión 2.5.0.

Los difractogramas obtenidos fueron hechos en un intervalo de 10 a 100 grados, en escala de  $2\theta$ , con tamaño de paso de 0,015 grados ( $2\theta$ ) y tiempo de paso de 7,75 s/paso.

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética cuyas longitudes de onda oscilan entre 0,1  $\text{\AA}$  y 100  $\text{\AA}$ . Estas longitudes de onda también son

---

<sup>9</sup> Se optó por esta fuente de Co ya que hay ciertos materiales que fluorescen con una fuente de cobre. Por ellos para evitar ese fenómeno, se decidió usar una fuente de Co. Además esta fuente emisora de rayos X es con la que cuenta el equipo.

comparables a las distancias interplanares, y a los espacios interatómicos de los sólidos.



Fig. 4.2 Difractómetro Siemens D5000 utilizado para hacer el estudio de Difracción de Rayos X.

Esta forma de radiación fue descubierta en 1895 por Wilhelm C. Röntgen<sup>h</sup>, sin embargo Max von Laue en 1912 mostró que mediante la difracción de rayos X se pueden observar, con mucha precisión y resolución, los átomos que existen dentro de una red cristalina, esto gracias a los patrones repetitivos de los mismos dentro de la red (periodicidad).

La manera típica de producción de rayos X es por el bombardeo de una placa metálica con electrones, los cuales fueron previamente acelerados por voltajes del orden de kV. Las colisiones de estos electrones pueden expulsar electrones de las capas internas de los átomos del blanco metálico, creando vacancias en esas capas electrónicas. Estas vacancias son rápidamente llenadas por electrones existentes en capas de mayor energía, que caen a estos niveles de menor energía emitiendo rayos X, con una frecuencia característica asociada a la diferencia entre los niveles de energía.

Los rayos X producidos de la transición de un electrón de la capa  $n = 2$  a  $n = 1$ , son llamados *radiación  $K_\alpha$*  (K-alfa), y los rayos X producidos de  $n = 3$  a

---

<sup>h</sup> La historia de los rayos X comienza con los experimentos del científico británico William Crookes, que investigó en el siglo XIX los efectos de ciertos gases al aplicarles descargas de energía. Claramente, por el contexto histórico, no se le adjudicó oficialmente el descubrimiento sobre este tipo de radiación.

$n = 1$  son llamados *radiación  $K_\beta$*  (K-beta). La radiación producida por estas transiciones es la más utilizada en DRX, ya que este intervalo de longitudes de onda cae dentro de lo que son las distancias interplanares promedio de los sólidos cristalinos. Como la radiación producida por la fuente tiene dos longitudes de onda diferentes, para efectos prácticos en este tipo de análisis, se tomará el promedio de ambas longitudes de onda, ( $K_\alpha$  y  $K_\beta$ ).

Cuando el haz monocromático de rayos X incide sobre el material, parte de esta radiación atraviesa el material, pero otra parte es dispersada en todas direcciones. Cuando esto ocurre, la mayor parte de los fotones dispersados son por otros que son emitidos por otros átomos, lo cual crea un efecto de interferencia destructiva. Por otra parte, la poca radiación que no es anulada, incide en ciertos planos cristalográficos con un ángulo específico, dando como resultado un reforzamiento de los frentes de onda de la radiación (interferencia constructiva), en vez de haber una anulación. Este fenómeno es llamado difracción.

Cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es igual a  $2\pi$ , tenemos lo que es la interferencia constructiva. Este efecto está determinado por la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (7)$$

Donde  $n$  es el orden de reflexión (número entero),  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X utilizados,  $d$  es la distancia interplanar del cristal, y  $\theta$  es el ángulo de incidencia de la radiación respecto a la muestra.

Dentro del cristal hay diferentes planos paralelos que cumplen esta ley. Gracias al conjunto de haces difractados por cada uno de estos planos, y dada la regularidad del plano dispersante, se crea un único patrón de dispersión, o patrón de difracción, que es bastante útil, ya que es un tipo de respuesta muy particular de cada sistema cristalino. Esto permite saber si dentro de una misma muestra tenemos diferentes fases cristalinas<sup>[17][18]</sup>.

### 4.2.2 Refinamiento Estructural por el Método *Rietveld*

El método Rietveld es una técnica de refinamiento que tiene la capacidad de determinar con mayor precisión parámetros estructurales de una muestra, a partir de la construcción de un modelo teórico que se ajusta al patrón de difracción experimental, mediante el método de mínimos cuadrados. En el modelo teórico se incluyen aspectos estructurales tales como: estructura cristalina, grupo espacial, posición de los átomos en la celda unitaria, etc.

Asimismo, en el modelo teórico se incluyen factores microestructurales que contemplan la concentración de las fases presentes, tamaño de cristal y microdeformaciones. Por último, también puede incluir el factor instrumental, el cual contempla el efecto de la óptica del equipo de difracción de rayos X sobre la medición, cuyo efecto es el ensanchamiento de los picos del patrón de difracción.

Las variables que hayan sido escogidas para el análisis, se irán refinando por un proceso iterativo hasta alcanzar una convergencia entre los valores del modelo teórico, y los valores experimentales dados por el difractograma<sup>[17][19][20]</sup>.

En lo que es el tema de determinaciones de estructuras cristalinas, el método Rietveld juega un papel muy importante, esto debido a su capacidad de determinar con mayor precisión los parámetros cristalinos de la muestra. Algunos softwares que se utilizan para esta técnica de refinamiento son: *DBWS*, *Fullprof*, *Rietan*, etc.

En este trabajo se utilizó el software *Maud*<sup>®</sup>, de Luca Lutterotti versión 2.33, ya que es con el que se cuenta el grupo de trabajo, esto debido a que ha dado muy buenos resultados en refinamientos anteriores, además de que su utilización es bastante sencilla.

Lo que se realizó en concreto fue un refinamiento estructural para obtener únicamente los parámetros de red de las muestras obtenidas, tomando en cuenta que no hubo ningún cambio en el tipo de estructura cristalina.

### 4.2.3 Curvas Características de $M$ vs $T$

La segunda parte de la caracterización fue la de la obtención de las curvas de magnetización ( $M$ ) contra temperatura ( $T$ ). Este análisis tuvo como objetivo determinar una de las propiedades más importantes de los superconductores, que es la temperatura crítica ( $T_c$ ) de la muestra superconductora. Cabe destacar que la temperatura crítica se puede determinar por otros métodos, siendo el principal la obtención de la curva de resistencia eléctrica vs temperatura.

Las muestras superconductoras fueron enviadas al Dr. José Luis Sánchez Llamazares, de la División de Materiales Avanzados, del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT), para la realización del estudio de  $M$  vs  $T$ .

Para este análisis es necesaria la utilización de un magnetómetro. La información del equipo con el cuál se midieron las muestras, no fue proporcionada por el IPICYT, únicamente fue enviada la referente a las condiciones de medición.

Con este método se pueden obtener 2 curvas diferentes de magnetización, siendo en un inicio la curva ZFC (Zero Field Cooling), y la segunda FC (Field Cooling).

En la medida ZFC la muestra se enfría hasta bajas temperaturas en ausencia de campo magnético, luego se aplica un campo de medida y se va aumentando la temperatura mientras se realiza la medida, mientras que en la FC el sistema se enfría en presencia de un campo de medida<sup>[21][22]</sup>.

El intervalo de temperatura de todas las mediciones fue de 2 a 20 K, con un campo magnético aplicado de 20 Oe (A/m).

# 5

## Resultados y Discusión

---

Una vez terminada la síntesis de las muestras, y la preparación de las mismas para análisis, se procedió con la caracterización de cada una. En la primera parte se hablará de los resultados obtenidos por parte de la caracterización por Difracción de Rayos X y los resultados obtenidos por el refinamiento Rietveld, y ya en la segunda parte se comentarán los resultados de las curvas de magnetización contra temperatura.

### 5.1 Caracterización Estructural

#### 5.1.1 Patrones de Difracción de las Muestras Obtenidas

Todos los patrones de difracción se presentan en la Figura 5.1. Todos fueron obtenidos en el equipo de difracción de rayos X *Siemens*, modelo *D5000*, con fuente emisora de cobalto ( $\lambda = 1.79029 \text{ \AA}$ ). Se muestran de forma ascendente conforme se va realizando la sustitución de  $x = 0,00, 0,25, 0,50, 0,75$  y  $1,00$  en el sistema  $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{C}$ .

Ya que ambos compuestos de los extremos de la serie (NbC y MoC) tienen una estructura tipo FCC, en este tipo de caracterización lo que se esperaba observar era la formación de ese mismo tipo de fase cúbica centrada en las caras, sin importar la cantidad de Mo que se intercambiara en la red cristalina. Por lo tanto al ir intercambiando Nb por Mo en la red cristalina del NbC, solamente se vería un cambio en el parámetro de red "a".

También se necesitaba obtener esta fase cúbica en particular ya que es la misma que presenta el fenómeno de superconductividad para ambos casos de NbC<sup>[4][5][6]</sup> y MoC<sup>[4][6]</sup>. Otra hipótesis es observar si hay un corrimiento de los máximos de difracción a valores más altos de  $2\theta$  debido al intercambio de Nb por Mo, esto ya que conforme se va insertando un átomo de menor radio iónico a la estructura cristalina, disminuye el valor del parámetro de red, y puede ocurrir este tipo de corrimiento.

Para el análisis comparativo de las fases obtenidas en cada muestra se utilizó el software MATCH<sup>®</sup>, acoplado a la base de datos ICDD (International Center for Diffraction Data, PDF-2). Para poder realizar este análisis correctamente, se procedió a superponer los patrones de difracción proporcionados por la base de datos con los obtenidos experimentalmente, esto para observar cualitativamente si se había obtenido la fase esperada (FCC).

Ya que se trata de compuestos no reportados, no se pueden obtener concordancias completas entre el patrón experimental y la base de datos, por lo cual se procedió únicamente a observar el corrimiento de los máximos de difracción respecto a 3 compuestos principales ya reportados: NbC (FCC,  $Fm\bar{3}m$ , ICDD: 03-065-8781), NbMoC<sub>2</sub> (FCC,  $Fm\bar{3}m$ , ICDD: 03-065-8767) y MoC (FCC,  $Fm\bar{3}m$ , ICDD: 03-065-0280) (Ver tablas cristalográficas en Anexo 4). En la Tabla 1 se mencionan todas las fases presentes en los patrones de difracción, así como también se muestran las notaciones utilizadas para la identificación de fases en cada muestra, dentro de la Figura 5.1.

Ahora bien, analizando los patrones de difracción (Ver Figura 5.1), se observa que se presentan los máximos de difracción asociados a una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC), siendo los más característicos los dos máximos que se encuentran en el intervalo de 40 – 50 grados ( $2\theta$ ). De igual manera se da el corrimiento esperado de los máximos de difracción, esto conforme se aumenta la cantidad de molibdeno; por lo que ya se había comentado, no se puede esperar una completa correlación entre el patrón experimental y el software, por lo que únicamente se procedió a atribuir estos

máximos de difracción característicos de la fase cúbica FCC a cada compuesto esperado del sistema  $Nb_{1-x}Mo_xC$ , siendo  $Nb_{0,75}Mo_{0,25}C$  para  $x = 0,25$ ,  $Nb_{0,50}Mo_{0,50}C$  para  $x = 0,50$  y  $Nb_{0,25}Mo_{0,75}C$  para  $x = 0,75$ . En esta parte no se puede asegurar que el grupo espacial sea el mismo, ya que la posición atómica puede variar en cada muestra<sup>[23][24]</sup>.

En las sustituciones de  $x = 0,00$ ,  $0,25$ ,  $0,50$  y  $0,75$  se pueden ver pequeños picos de difracción asociados a impurezas rondando los 45 grados, que en cada caso, utilizando la base de datos ICDD, se identificó como el compuesto  $Nb_{0,5}Mo_{0,5}C$  pero de estructura hexagonal ( $P\bar{3}m1$ , ICDD: 01-089-3015). Dado que se tiene también un corrimiento de los máximos de esta fase, se procedió a atribuirlo a un sistema  $Nb_{1-x}Mo_xC$ , pero en fase hexagonal. Estos máximos de difracción de impurezas se notan más claramente en  $x = 0,50$ , para después desaparecer en  $x = 1,00$ .

También para los casos de  $x = 0,50$  y  $0,75$  se da la formación de una tercera fase, la cual se pudo identificar como el compuesto  $Nb_{0,5}Mo_{0,5}C_{0,82}$  con estructura FCC ( $Fm\bar{3}m$ , ICDD: 03-065-8768), siendo una fase idéntica a la de los compuestos deseados. Debido a que estos máximos de difracción también sufren un ligero corrimiento al mismo tiempo que se da la sustitución, se procedió a identificar estas fases como parte del sistema  $Nb_{1-x}Mo_xC_{0,82}$  con  $x = 0,50$  y  $0,75$ .

Este fenómeno de presencia de más de una fase puede ser llamado descomposición espinodal, en la cual al momento de que la muestra se encuentra fundida a alta temperatura, existe una coexistencia de fases que son termodinámicamente estables a esa temperatura, pero que después de un descenso hasta una temperatura ambiente, pueden ya no serlo, esto es porque el material fundido puede evolucionar de distinta forma según su naturaleza, composición y velocidad a la que esté ocurriendo este proceso de enfriamiento. Al momento de que se fue utilizado un método de síntesis como lo es en un horno de arco de vacío, el proceso de enfriamiento es bastante rápido, por lo cual no hay suficiente tiempo para una adecuada formación de la fase deseada, por lo que se forman otras que parecerían ser las principales, pero en realidad no lo son<sup>[25]</sup>.

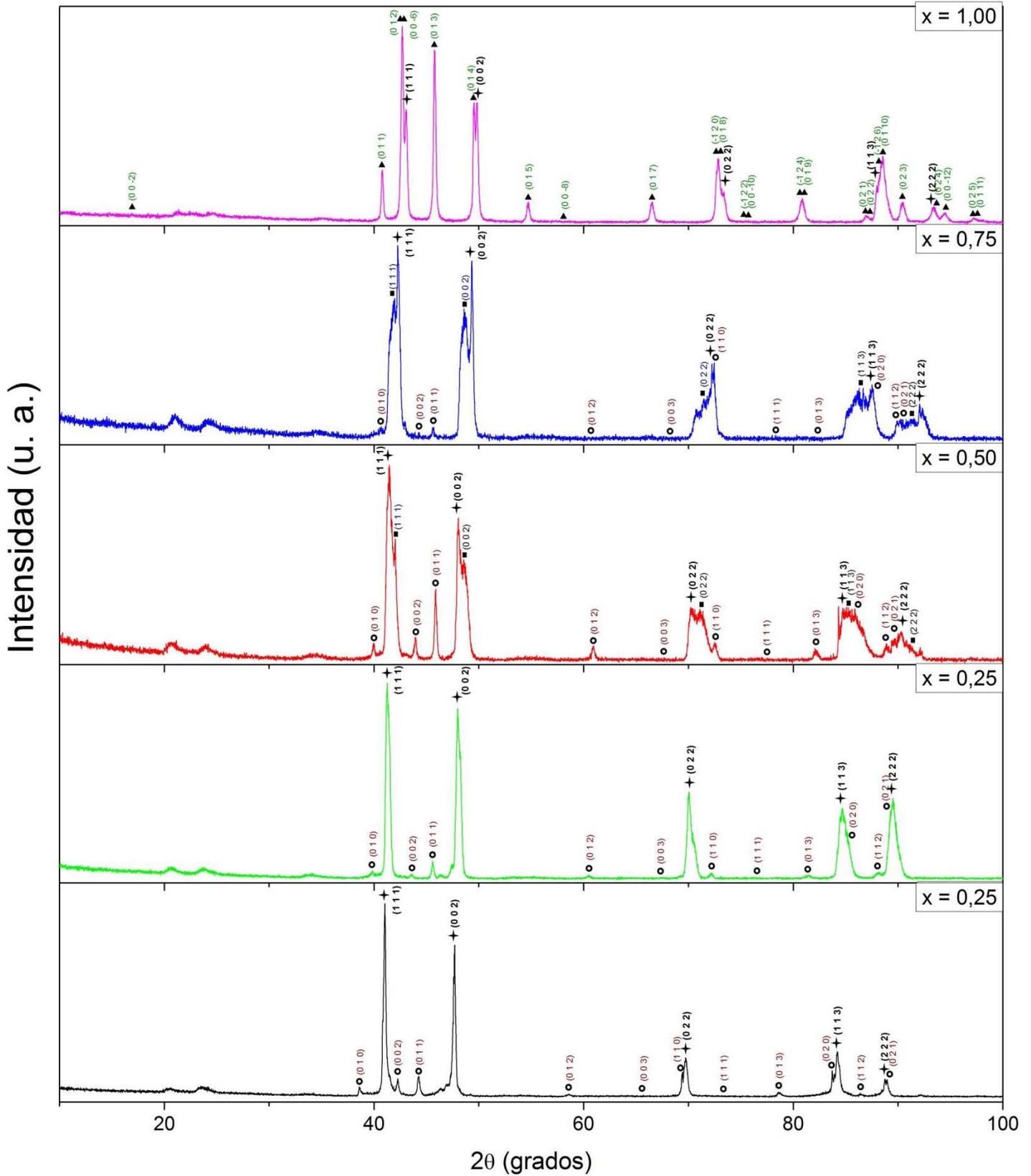
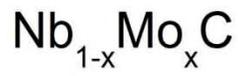


Fig. 5.1 Patrones de difracción dispuestos de forma ascendente en la sustitución de niobio por molibdeno.

Tabla 1. Fases presente en los 5 patrones de difracción. Notación para la localización de esas fases en los patrones de difracción.

Simbología	Fase
✦	Fase cúbica principal ( $Nb_{1-x}Mo_xC$ )
●	Fase hexagonal ( $Nb_{1-x}Mo_xC$ )
■	Fase cúbica deficiente en carbono ( $Nb_{1-x}Mo_xC_{0,82}$ )
▲	Fase hexagonal (MoC)

Ahora bien, para el caso de  $x = 1,00$ , se ve la coexistencia de 2 fases, una de ellas es diferente a cualquier otra de las ya mencionadas. La primera fase es cúbica, y la otra hexagonal pero de diferente grupo espacial a la primera ( $P6_3/mmc$ , ICDD: 03-065-8364), la cual se forma única y exclusivamente en la última muestra.

Gracias al diagrama de fases de Mo-C<sup>[26][27]</sup> en la Figura 4.2, se puede dar una clara explicación a este fenómeno, y es que lamentablemente para una fase estequiométrica como lo es MoC (1:1), nunca se podrá tener una fase cúbica superconductora, ya que como se ve en el diagrama, la fase cúbica deseada es  $\delta$ - $MoC_{1-x}$ <sup>[6][28]</sup>, y esta solo se en presencia de un 40 a un 43% de carbono, siendo de 1960 a 2580°C.

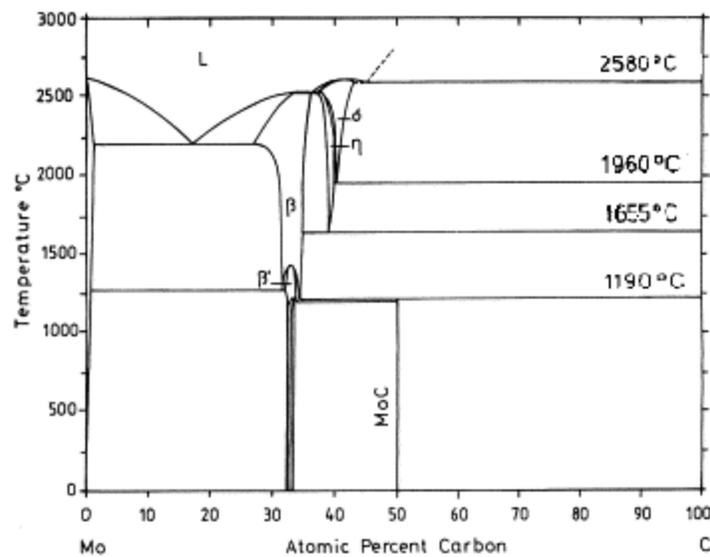


Fig. 5.2 Diagrama de fases del sistema Mo-C.

Como resultado, a esta composición 1:1 siempre se tendrá una competencia de formación entre una fase cúbica y una fase hexagonal debido a una posible deficiencia en carbono casi imposible de controlar. Teniendo en cuenta también que la temperatura es un factor importante, y al no poder regularla mediante el método de síntesis, nunca se podrá saber exactamente qué fase obtendremos mayoritariamente, hasta después de análisis cualitativos.

Resumiendo lo antes mencionado, hay una gran cantidad de máximos de difracción de diferentes fases, los cuales muchos se encuentran superpuestos. Esto es muy notorio en el intervalo de ~80 a ~100 grados.

Igualmente se puede suponer que los reactivos usados no tenían la pureza necesaria para dar resultados 100% satisfactorios, ya que las impurezas de los mismos se aprecian claramente en el intervalo de ~19 a ~25 grados, donde se encuentran dos señales que fueron imposibles de atribuir, inclusive a los reactivos; así como una señal más pequeña en aproximadamente de ~33 grados.

### 5.1.2 Resultados de Refinamiento

En esta parte se presentan los resultados obtenidos por refinamiento del software MAUD<sup>®</sup>. En primera instancia se obtuvieron los parámetros de red preliminares, esto con la finalidad de tener un punto de partida para el refinamiento. Estos parámetros se obtuvieron de la base de datos *ICSD* (Inorganic Crystal Structure Database) en formato “\*.cif” (Ver fichas cristalográficas en Anexo 4). Los patrones de difracción utilizados son los mismos que los de la Figura 5.1.

La primera parte de estos resultados, son las variaciones de los parámetros de red de todas las fases presentes conforme aumenta el valor de “x”. Estos se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados del refinamiento hecho a los parámetros de red de cada fase obtenida.

Parámetros de Red	Fase Cúbica Principal $Nb_{1-x}Mo_xC$ Ficha Comp. ICDD: 03-065-8767	Fase Hexagonal $Nb_{1-x}Mo_xC$ Ficha Comp. ICDD: 01-089-3015		Fase Cúbica Def. en C $Nb_{1-x}Mo_xC_{0,82}$ Ficha Comp. ICDD: 03-065-8768	Fase Hexagonal MoC Ficha Comp. ICDD: 03-065-8364	
	Parámetro "a" [Å]	Parámetro "a" [Å]	Parámetro "c" [Å]	Parámetro "a" [Å]	Parámetro "a" [Å]	Parámetro "c" [Å]
NbC	4,420(7)	3,121(5)	4,965(0)	-	-	-
$Nb_{0,75}Mo_{0,25}C$	4,392(5)	3,025(3)	4,845(0)	-	-	-
$Nb_{0,50}Mo_{0,50}C$	4,350(4)	3,025(1)	4,782(0)	4,393(4)	-	-
$Nb_{0,25}Mo_{0,75}C$	4,314(6)	3,015(8)	4,758(9)	4,349(1)	-	-
MoC	4,276(1)	-	-	-	3.017(3)	14.655(0)

Como vemos en la tabla anterior, existe una clara tendencia de disminución del parámetro de red "a" de la fase cubica principal ( $Nb_{1-x}Mo_xC$ ), conforme se va aumentando el valor de "x" en la sustitución.

Posteriormente a este análisis, se procedió a realizar una curva con estos valores, para así confirmar si en realidad hay una linealidad entre ellos. Esta gráfica se encuentra en la Figura 5.3

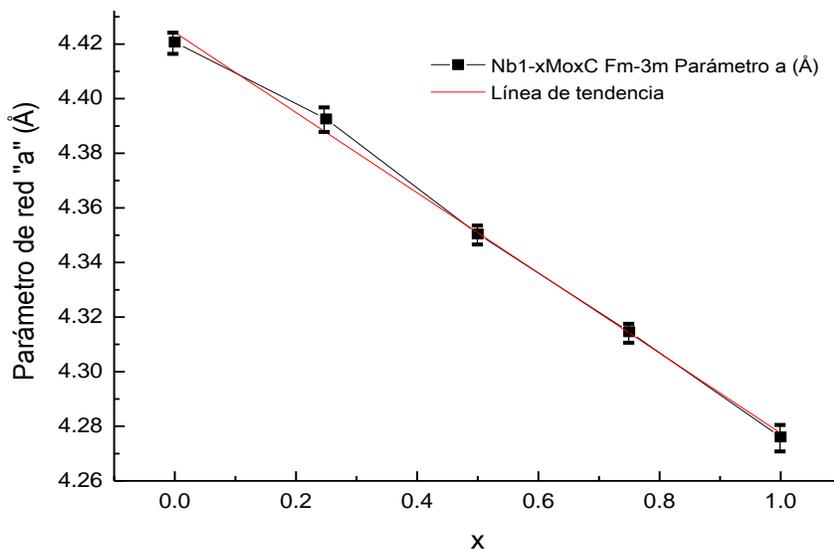


Fig. 5.3 Comportamiento del parámetro de red "a" (fase cúbica) en función del cambio en "x".

Ésta curva tiene una clara tendencia lineal, la cual puede ser expresada por la ecuación (7).

$$a = -0,1468x + 4,4242 \quad (7)$$

Esta ecuación fue obtenida por regresión lineal con ayuda del software ORIGIN 8<sup>®</sup>, así como el factor  $R^2 = 0,9971$ .

Lo que nos da a entender esta situación, es que para cualquier sustitución de Nb por Mo, podremos saber con bastante precisión el valor teórico del parámetro de red “a”. Esta disminución lineal del parámetro se puede explicar debido a que el radio iónico de Mo (IV) =  $79 \text{ pm}$  [29] mientras que Nb (IV) =  $82 \text{ pm}$  [30].

Posteriormente se graficaron también los parámetros de red “a” y “c” de la fase hexagonal, perteneciente al mismo sistema ( $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{C}$ ) (Ver Tabla 3). Esta gráfica se observa en la Figura 5.4.

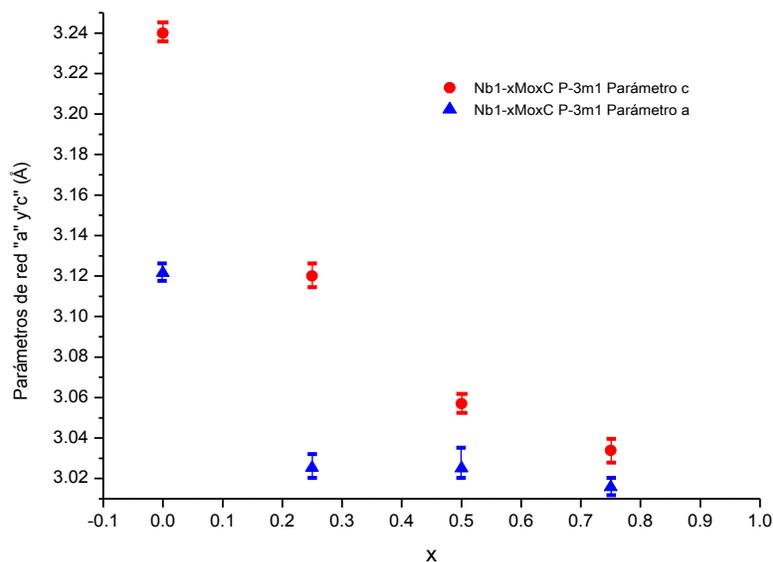


Fig. 5.4 Comportamiento de los parámetros de red “a” y “c” (fase hexagonal, sistema principal) en función del cambio en “x”.

Así como en el caso de la fase cúbica del sistema principal, en éste también observamos una disminución de los valores de ambos parámetros de red, la diferencia radica en que en esta segunda curva, se ve una disminución diferente al principio de la sustitución, teniendo al parecer una tendencia parabólica. Para ambos parámetros, en  $x = 0,25$  y  $0,50$ , ocurre un caso de “inversión” en la disminución, es decir, mientras que el parámetro “a” disminuye de manera bastante crítica, el parámetro “c” pareciese que se quedara casi estable.

Después del análisis de las disminuciones de parámetros de red, se procedió a analizar el porcentaje de fases presentes en cada muestra. Los datos obtenidos se encuentran tabulados en la Tabla 4.

Tabla 3. Porcentajes de fases presentes en cada muestra.

	<b>Fase Cúbica Principal</b> <b>Nb<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>C [%]</b> Ficha Comp. ICDD: 03-065-8767	<b>Fase Hexagonal</b> <b>Nb<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>C [%]</b> Ficha Comp. ICDD: 01-089-3015	<b>Fase Cúbica Def. en C</b> <b>Nb<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>C<sub>0,82</sub> [%]</b> Ficha Comp. ICDD: 03-065-8768	<b>Fase Hexagonal MoC [%]</b> Ficha Comp. ICDD: 03-065-8364
<b>NbC</b>	95,739(1)	4,260(9)	-	-
<b>Nb<sub>0,75</sub>Mo<sub>0,25</sub>C</b>	96,110(1)	3,889(9)	-	-
<b>Nb<sub>0,50</sub>Mo<sub>0,50</sub>C</b>	61,716(3)	10,294(6)	27,989(2)	-
<b>Nb<sub>0,25</sub>Mo<sub>0,75</sub>C</b>	61,978(7)	0,701(8)	37,319(5)	-
<b>MoC</b>	22,447(2)	-	-	77,292(4)

Conforme aumenta la cantidad de molibdeno que se va adicionando a cada muestra, hay una disminución de la cantidad de fase principal que se presenta en cada una; con excepción en la primera muestra, donde hay un porcentaje menor de fase principal, a comparación de la segunda. Así, se puede ver el aumento de las fases que podemos considerar como impurezas. Igualmente se procedió a hacer una gráfica para observar las tendencias de disminución (Ver Figura 5.5).

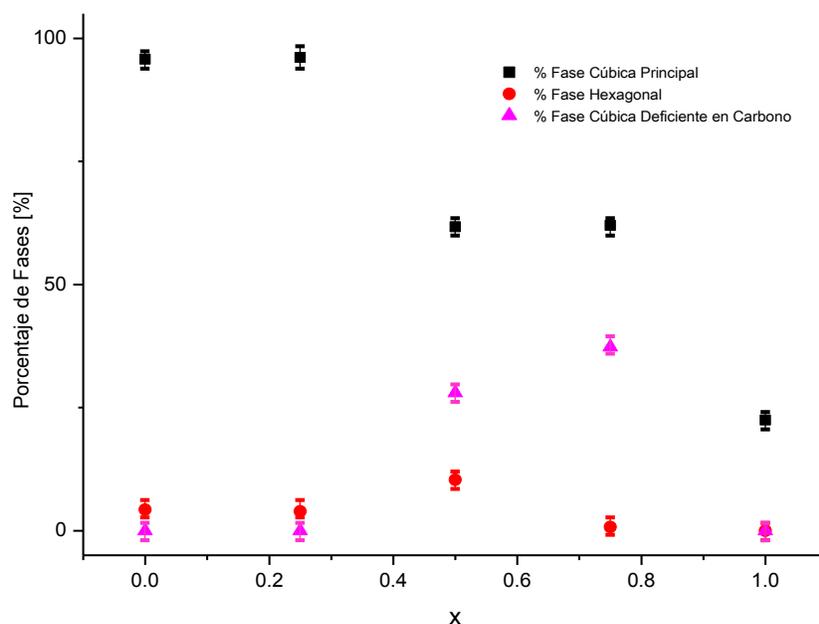


Fig. 5.5 Porcentaje de fases para cada valor de "x".

## 5.2 Caracterización a Bajas Temperaturas

### 5.2.1 Curvas de $M$ vs $T$ (Obtención de la $T_c$ Experimental)

Las gráficas ZFC obtenidas experimentalmente se muestran en la Figura 5.6, con una escala normalizada para los valores de magnetización, esto para tener una clara comparación de las muestras. Las curvas independientes de cada muestra (ZFC – FC) se presentan en el Anexo 5.

Las gráficas FC no se presentan ya que su análisis fue complicado de realizar, esto debido a que la escala en la cual fueron hechas no era la adecuada.

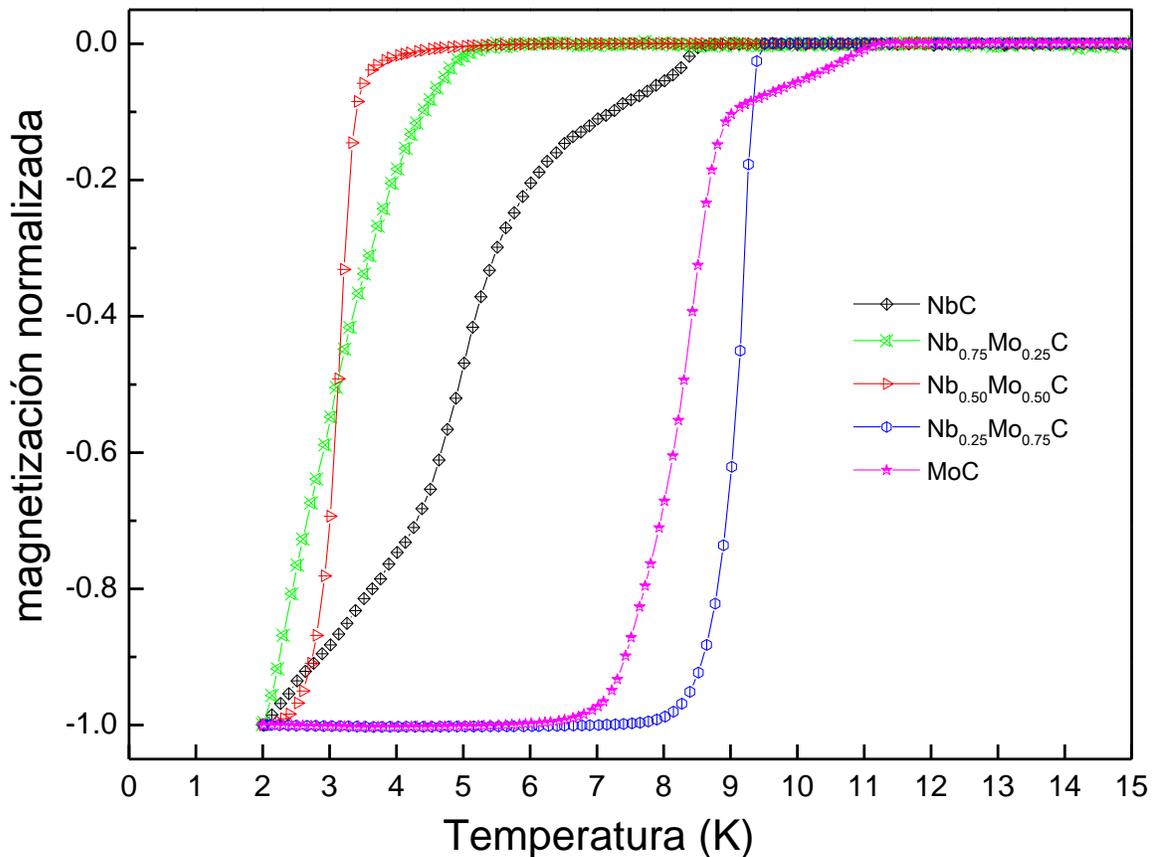


Fig. 5.6 Curvas ZFC de magnetización para cada muestra con valor diferente de "x".

Para este análisis lo que se esperaba era un incremento en tendencia lineal de las temperaturas críticas de las muestras, ya que el carburo de niobio tiene una  $T_c$  relativamente baja ( $\sim 11.1\text{K}$ )<sup>[4][5][6]</sup>, mientras que el carburo de molibdeno tiene una  $T_c$  de  $\sim 14.3\text{K}$ <sup>[4][6]</sup>.

Analizando las curvas, en primera instancia podemos observar como todas las muestras son superconductoras, ya que a partir de cierto valor de temperatura, todas presentan una magnetización negativa de forma repentina, o como es el caso del NbC, donde esta propiedad se presenta gradualmente. Estos valores negativos de magnetización nos indican que se trata de un comportamiento diamagnético por parte de la muestra.

Para obtener los valores de  $T_c$  por análisis de las gráficas, se tiene que observar cuidadosamente a partir de qué temperatura la magnetización vuelve a un valor constante, esto quiere decir que debemos observar un punto de inflexión en la curva en el cual esta magnetización deja de ser tan pronunciada, para poco a poco volver a un valor constante.

Para una explicación más clara, se tomará como ejemplo el caso de la muestra Nb<sub>0,25</sub>Mo<sub>0,75</sub>C (Ver Figura 5.6, curva color azul). En esta curva se observa cómo a un valor aproximado de temperatura de ~9,3K se presenta un comportamiento diamagnético abrupto, pero en ~9,1K se ve cómo este comportamiento abrupto va perdiendo fuerza, para poco a poco llegar a un valor constante de magnetización.

En los casos de  $x = 0,00$  y  $1,00$  antes del valor de la  $T_c$  se ve una primera caída en el valor de magnetización, la cual puede indicar que las impurezas presentes, hexagonales ambas para el NbC y el MoC<sup>[28]</sup>, pero de diferente estructura, son superconductoras. Para los casos de  $0,25 \leq x \leq 0,75$ , se observa solo un valor de  $T_c$ , lo que indica que las impurezas de estas muestras no presentan ningún efecto de magnetización, siendo por consiguiente no superconductoras.

Ubicando todas estas temperaturas en todas las muestras, donde se presenta la magnetización negativa, se puede obtener la temperatura crítica de cada una de ellas. Estos valores se presentan en la Tabla 5.

Tabla 4. Temperaturas críticas de cada muestra.

Muestra	Temperatura Crítica [K]
NbC	5
Nb <sub>0,75</sub> Mo <sub>0,25</sub> C	2,8
Nb <sub>0,50</sub> Mo <sub>0,50</sub> C	3,1
Nb <sub>0,25</sub> Mo <sub>0,75</sub> C	9,1
MoC	8,4

En una primera impresión de los valores presentados en la Tabla 5, se puede ver que no hay una clara tendencia lineal de ningún tipo, solamente un aumento de la  $T_c$  en el intervalo  $0,25 \leq x \leq 0,75$ . Por esto mismo se realizó una gráfica de los valores de temperaturas contra el valor de "x", para observar la dispersión de los datos. Esta gráfica se presenta en la Figura 5.7.

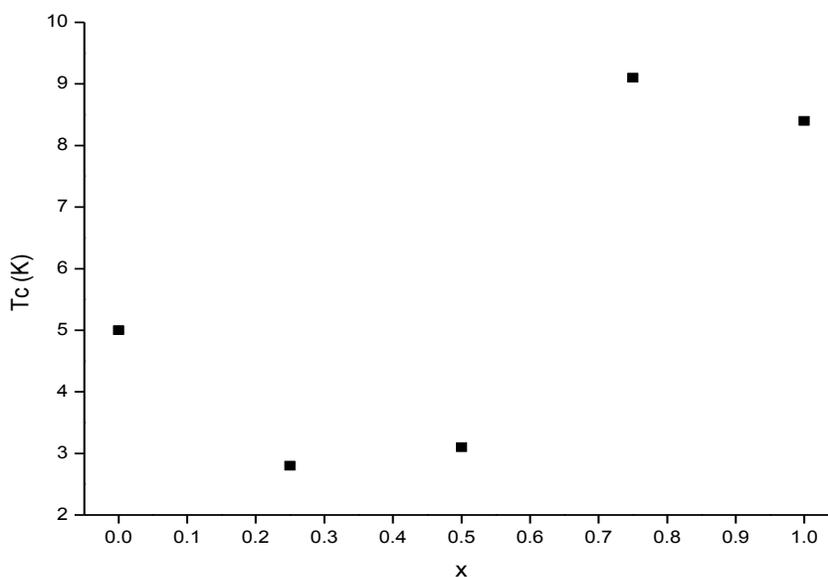


Fig. 5.7 Tendencia de las temperaturas críticas para cada valor diferente de "x".

Como se observa en la figura de aquí arriba, no existe ninguna tendencia lineal, solo podríamos mencionar que para valores de  $x \leq 0,50$ , las temperaturas críticas son bajas, esto en comparación con los valores de  $x = 0,75$  y  $1,00$ .

Esto puede deberse a vacancias de carbono o de alguno de los metales en la red cristalina, dando como resultado que no haya una continuidad de celdas unitarias dentro del cristal, como para aumentar el flujo electrónico.

Con los métodos de análisis utilizados, no se puede obtener más información acerca del por qué del comportamiento errático de las temperaturas críticas.

# 6

## Conclusiones

---

Primeramente se darán las conclusiones referentes al análisis estructural de este trabajo, posteriormente se darán las conclusiones del refinamiento Rietveld, para finalmente dar las conclusiones generales.

### 6.1 Síntesis y Análisis por DRX

1. En este método de síntesis utilizado no se puede tener control sobre factores importantes que afectan la síntesis de las muestras, como la temperatura, presión y estequiometría; dando como resultado que no siempre obtengamos las fases y cantidades que se desean.
2. A través de la síntesis del sistema  $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{C}$  por horno de arco, se obtuvieron muestras con una de pureza de ~75%.
3. En todas las muestras del sistema superconductor se presentan mezclas de fases. En el caso de  $x = 0,00, 0,25, 0,50$  y  $0,75$ , se trata de una fase hexagonal ( $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{C}$ ) (Patrón de concordancia reportado  $P\bar{3}m1$ , ICDD: 01-089-3015). En el caso de  $x = 1,00$  se trata de otra fase hexagonal (MoC) (Patrón de concordancia reportado  $P6_3/mmc$ , ICDD: 01-089-3015). Para  $x = 0,50$  y  $0,75$  se presenta una tercera fase de estructura FCC, con deficiencia de carbono ( $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{C}_{0,82}$ ) (Patrón de concordancia reportado  $P\bar{3}m1$ , ICDD: 01-089-3015).
4. Después de analizar el diagrama de fases del sistema Mo-C, podemos concluir que para la estequiometría 1:1 solamente podemos obtener una

fase hexagonal. Para obtener la fase cúbica deseada, forzosamente debemos tener una deficiencia en carbono de 0,18 en cantidad molar.

## 6.2 Refinamiento *Rietveld*

1. El parámetro de red “a” de la fase cúbica estequiométrica ( $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{C}$ ), disminuye linealmente conforme aumenta el contenido de molibdeno, debido a que el radio iónico del molibdeno Mo es menor al del Nb.
2. Para el caso de los parámetros “a” y “c” de la fase hexagonal no se observa una linealidad, lo que puede deberse a ciertas variaciones en la composición de la fase.
3. Se observa un claro aumento de impurezas en las muestras conforme aumenta el valor de “x”.  $\alpha$

## 6.2 Análisis de Magnetización

1. Se obtuvieron experimentalmente las temperaturas críticas de cada muestra superconductora, esto por el método de magnetización contra temperatura, al observar el comportamiento diamagnético de cada una de las muestras a partir de una cierta temperatura.
2. No se encontró ninguna tendencia lineal de aumento o descenso de  $T_c$  respecto al aumento en el valor de “x”.
3. Este comportamiento no lineal en las  $T_c$  puede deberse a sitios vacantes dentro del cristal, lo que propicia una caída en la temperatura crítica del material.

## 6.3 Conclusiones Generales

1. Por vez primera se realizó un estudio de la síntesis de la solución sólida  $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{C}$  por el método de *Horno de Arco de Vacío*, un método de síntesis diferente al habitual de síntesis por estado sólido. De igual manera se hizo la caracterización de esta serie de nuevos compuestos.

2. El sintetizar una solución sólida con elementos de radio iónico parecido logra que se obtengan grandes diferencias en su comportamiento superconductor, esto con tan solo una pequeña variación en la estequiometría.
3. El valor de la  $T_c$  del material es independiente del valor de los parámetros de red.
4. Este estudio nos permite saber qué cambios podrían presentarse a futuro en un material superconductor conocido, al momento de doparlo con un elemento de radio iónico semejante.

# Anexos

---

## Anexo 1. Datos de Reactivos y Equipos Utilizados en el Desarrollo Experimental.

- Reactivos:
  - Nb: *Aldrich* Niobium, powder, <45micron, 99,8%, 262722-25g
  - Mo: *Aldrich* Molybdenum, powder, -100 mesh, 99+%, 266892-100g
  - C: *Alfa Aesar* Carbon, activated, Chorc carb 130 powder, 7440-44-0 100g (84,8% de pureza, valor obtenido por experimentos previos)
- Balanza:
  - Marca: *Ohaus*
  - Modelo: AP250D
  - No. de inventario: 1671550
  - Detalles generales: Alcance de 52 g para una resolución de 0,01 mg, repetibilidad de 0,02 mg, linealidad de  $\pm 0,03$  mg, tiempo de estabilización de 12 s, diámetro de plato de 9 cm.
- Horno de Arco de Vacío
  - Marca: *Materials Research Furnances, Inc.*
  - Modelo: TA-200
  - No. de inventario: 02240895

- Detalles Generales: Temperatura de operación de hasta 3500°C, panel de configuración debajo de cápsula de reacción, vista 360° a través de vidrio Pyrex<sup>®</sup>, punta de cobre con electrodo de tungsteno, base principal de cobre (51 mm diámetro), poder máximo de salida de 400 A, 35 kV, enfriamiento por flujo de agua, sistema entrante de gas inerte, sistema de vaciado por bomba de vacío acoplada.
  
- Difractómetro de Rayos X
  - Marca: *Siemens*
  - Modelo: D-5000
  - No. de inventario: 1241077
  - Detalles Generales: Fuente emisora de cobalto, q-2q, filtro de níquel, monocromador secundario de grafito y detector de Centelleo, rotación máxima de 2° a 178°.

## Anexo 2. Datos Sobre las Masas Teóricas y Experimentales de Cada Reactivo.

El algoritmo de cálculo utilizado para obtener las masas teóricas a pesar fue hecho de la manera como se ejemplifica aquí abajo (se utilizará la muestra  $Nb_{0,75}Mo_{0,25}C$  como ejemplo de cálculo, ya que cuenta con proporciones de los tres reactivos utilizados).

1. Primeramente se multiplica el peso atómico de cada elemento por el factor estequiométrico correspondiente en el compuesto final:

- $Nb \Rightarrow (0,75)92,90638 \frac{g}{mol} = 69,679785 \frac{g}{mol}$
- $Mo \Rightarrow (0,25)95,94 \frac{g}{mol} = 23,985 \frac{g}{mol}$

Para el caso del carbono, como siempre será un equivalente del elemento lo que hay en el producto final, su peso atómico no se multiplica por ningún factor

- $C \Rightarrow 12,011 \frac{g}{mol}$

2. Posteriormente se procede a sumar las 3 masas calculadas para obtener el peso molecular del compuesto deseado:

$$69,679785 \frac{g}{mol} + 23,985 \frac{g}{mol} + 12,011 \frac{g}{mol} = 105,675785 \frac{g}{mol}$$

3. El siguiente paso es, por equivalencia, calcular cuántas moles de producto hay en los gramos deseados a obtener (0,5 gramos):

$$0,5 g \left( \frac{1 mol}{105,675785 g} \right) = 4,73145 \times 10^{-3} mol$$

4. Una vez obtenido el número de moles de totales por compuesto, este se multiplicará por el mismo factor estequiométrico para obtener la proporción de cada elemento en los gramos finales de producto:

- $Nb \Rightarrow (0,75)4,73145 \times 10^{-3} mol = 3,54859 \times 10^{-3} mol$
- $Mo \Rightarrow (0,25)4,73145 \times 10^{-3} mol = 1,18286 \times 10^{-3} mol$
- $C \Rightarrow 4,73145 \times 10^{-3} mol$

5. Obtenidas las moles de elementos, estos se multiplicarán por las masas atómicas de cada elemento, para obtener la cantidad de gramos teórica necesaria:

- $Nb \Rightarrow \left(\frac{92,90638\text{ g}}{1\text{ mol}}\right) 4,73145 \times 10^{-3}\text{ mol} = 0,32969\text{ g}$
- $Mo \Rightarrow \left(\frac{95,94\text{ g}}{1\text{ mol}}\right) 4,73145 \times 10^{-3}\text{ mol} = 0,11348\text{ g}$
- $C \Rightarrow \left(\frac{12,011\text{ g}}{1\text{ mol}}\right) 4,73145 \times 10^{-3}\text{ mol} = 0,05683\text{ g}$

6. Para finalizar, se hace una operación teniendo en cuenta la pureza del reactivo para obtener de forma definitiva la masa final de cada reactivo:

- $Nb \Rightarrow 100\% \left(\frac{0,32969\text{ g}}{99,8\%}\right) = 0,33035\text{ g}$
- $Mo \Rightarrow 100\% \left(\frac{0,11348\text{ g}}{99\%}\right) = 0,11463\text{ g}$
- $C \Rightarrow 100\% \left(\frac{0,05683\text{ g}}{84,8\%}\right) = 0,06705\text{ g}$

En la siguiente tabla se mencionan todos los pesos teóricos y experimentales para cada muestra, de todos los elementos.

*Tabla A.1. Tabla de masas teóricas y experimentales de los reactivos usados para la síntesis.*

Muestra	[g] Nb <sub>Teo</sub>	[g] Nb <sub>Exp</sub>	[g] Mo <sub>Teo</sub>	[g] Mo <sub>Exp</sub>	[g] C <sub>Teo</sub>	[g] C <sub>Exp</sub>
<b>NbC</b>	0,44365g	0,44360g	-	-	0,06753g	0,06744g
<b>Nb<sub>0,75</sub>Mo<sub>0,25</sub>C</b>	0,33035g	0,33043g	0,11463g	0,11463g	0,06705g	0,06704g
<b>Nb<sub>0,50</sub>Mo<sub>0,50</sub>C</b>	0,21866g	0,21870g	0,22763g	0,22763g	0,06657g	0,06662g
<b>Nb<sub>0,25</sub>Mo<sub>0,75</sub>C</b>	0,10856g	0,10857g	0,33902g	0,33901g	0,06610g	0,06605g
<b>MoC</b>	-	-	0,44886g	0,44882g	0,06563g	0,06571g

### Anexo 3. Difractogramas Experimentales.

En esta sección se presentan los patrones de difracción experimentales.

En ellos se indican las fases obtenidas, así como los resultados graficados obtenidos por el método Rietveld.

También se muestran las diferencias de los patrones experimentales respecto a los teóricos.

Los primeros dos difractogramas son de los reactivos metálicos usados (Nb y Mo, Pag. 45), mientras que los últimos cinco son de las muestras obtenidas (Pag. 46-48).

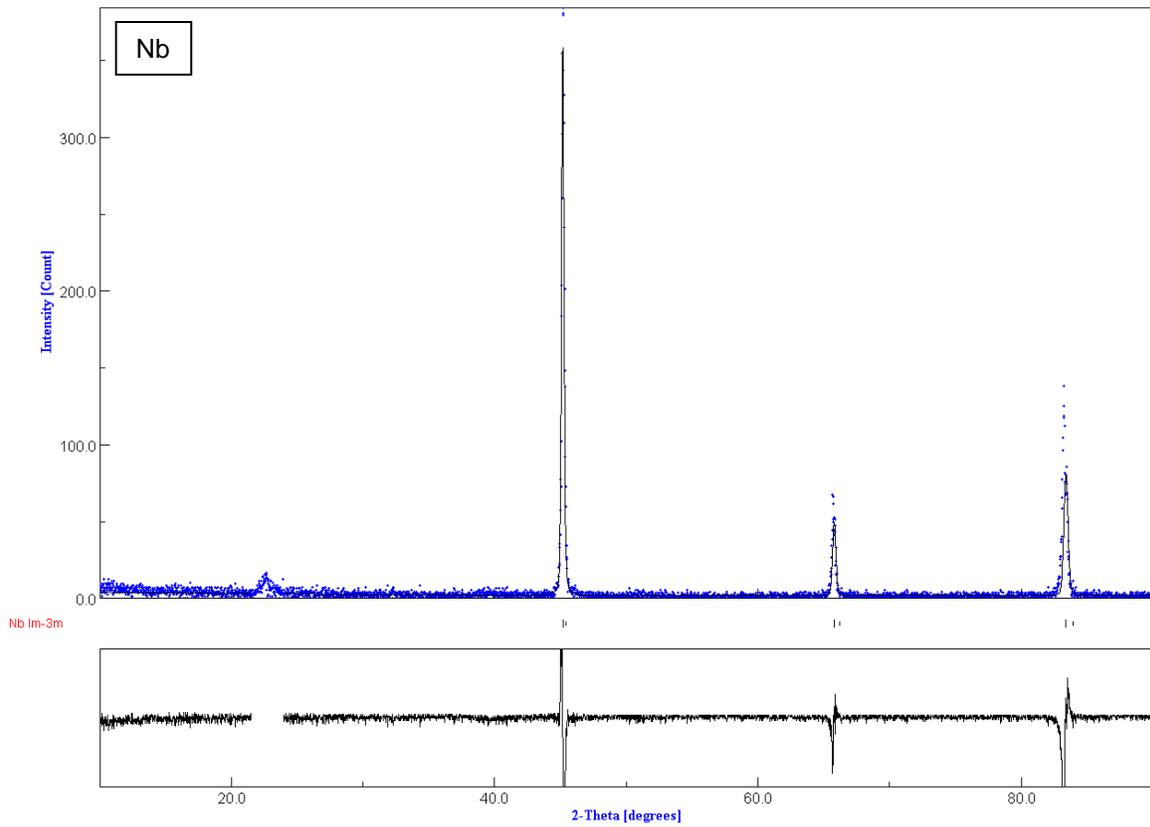


Fig. A.3.1. Patrón de difracción de Nb en polvo.

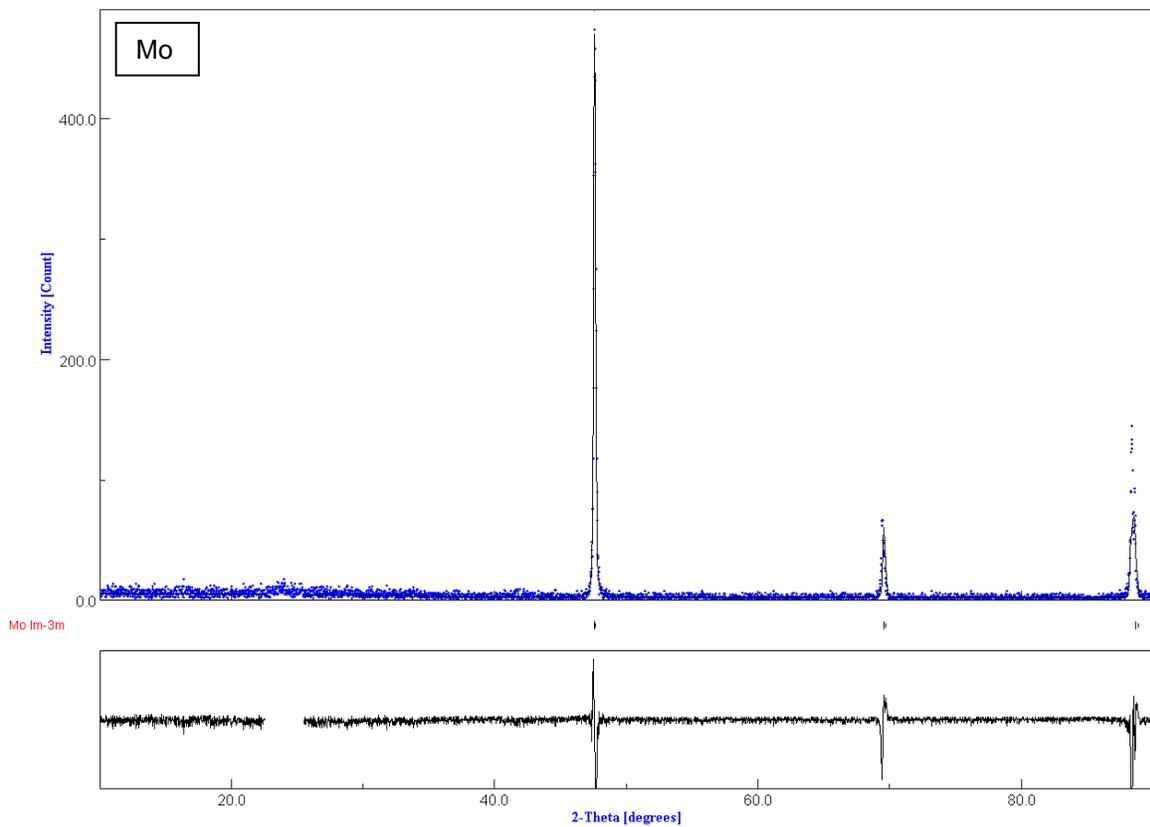


Fig. A.3.2. Patrón de difracción de Mo en polvo.

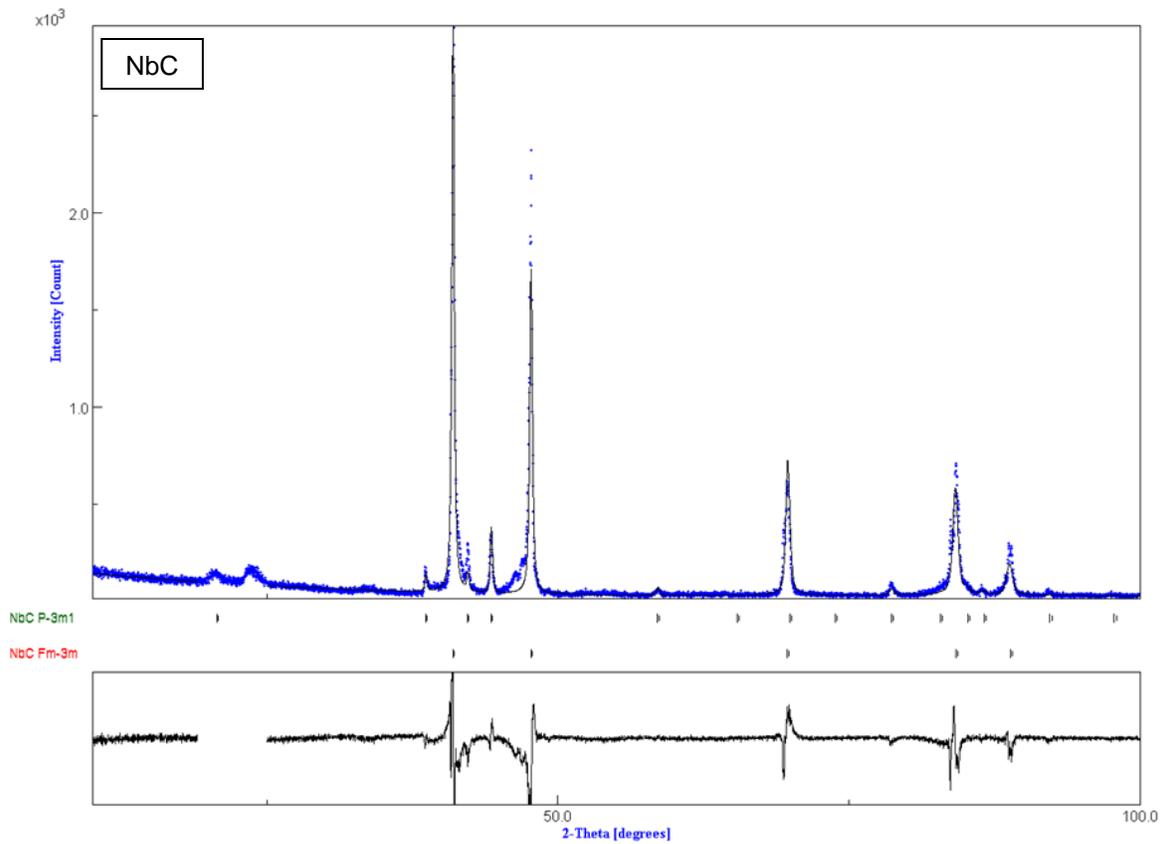


Fig. A.3.3. Patrón de difracción de la muestra de NbC en polvo.

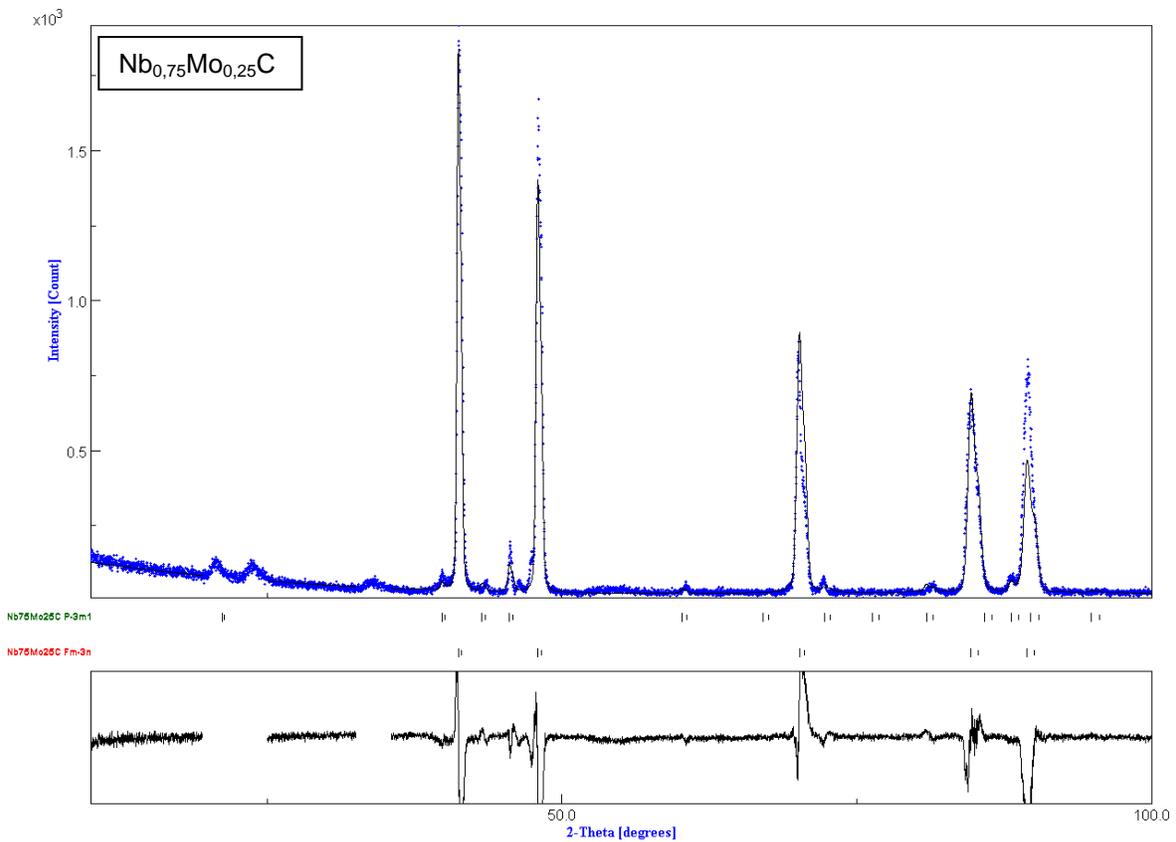


Fig. A.3.4. Patrón de difracción de la muestra de  $\text{Nb}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{C}$  en polvo.

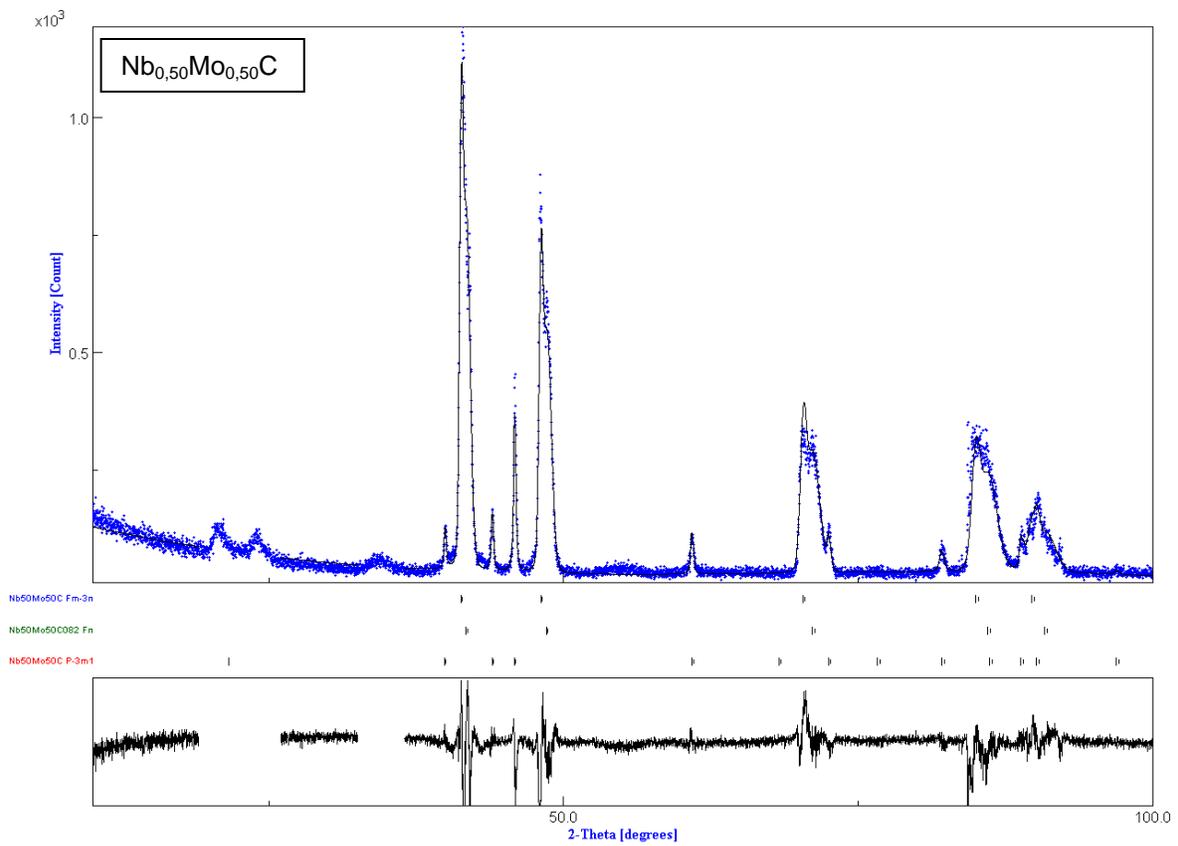


Fig. A.3.5. Patrón de difracción de la muestra de  $\text{Nb}_{0,50}\text{Mo}_{0,50}\text{C}$  en polvo.

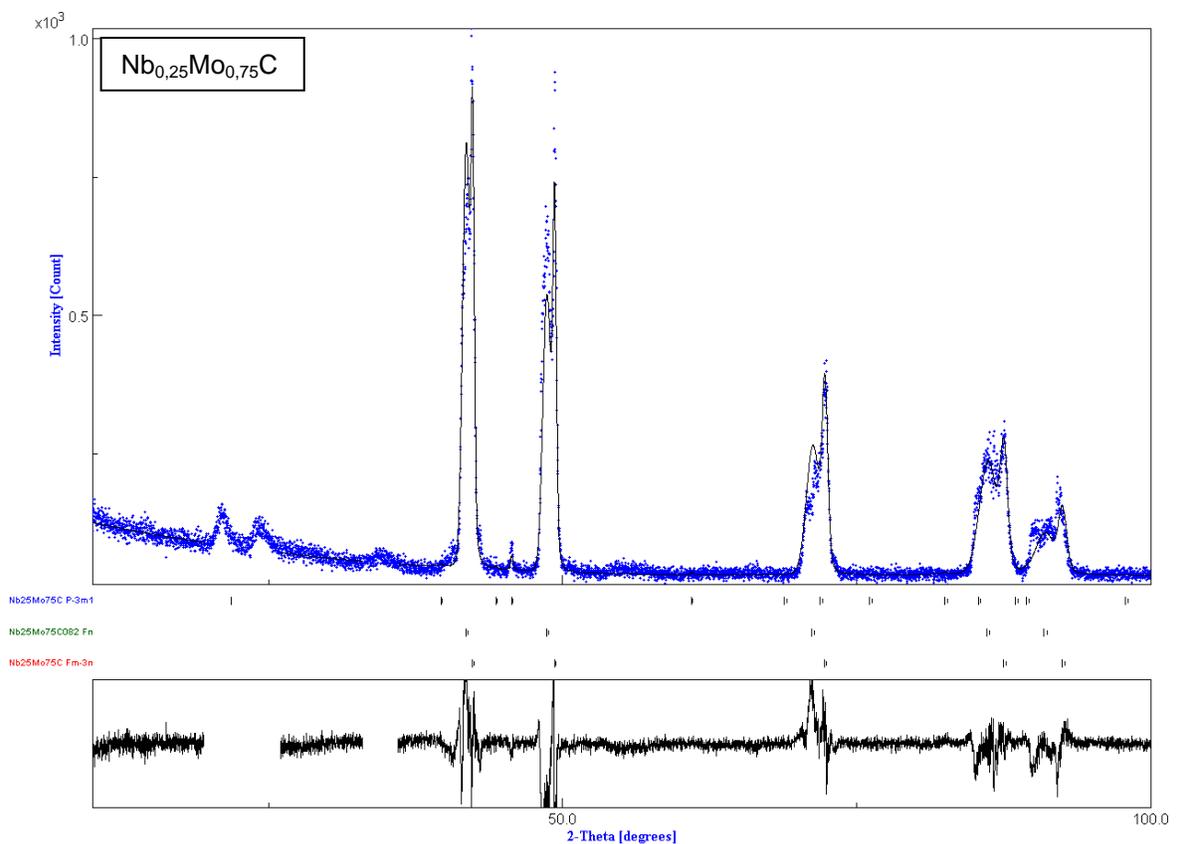


Fig. A.3.6. Patrón de difracción de la muestra de  $\text{Nb}_{0,25}\text{Mo}_{0,75}\text{C}$  en polvo.

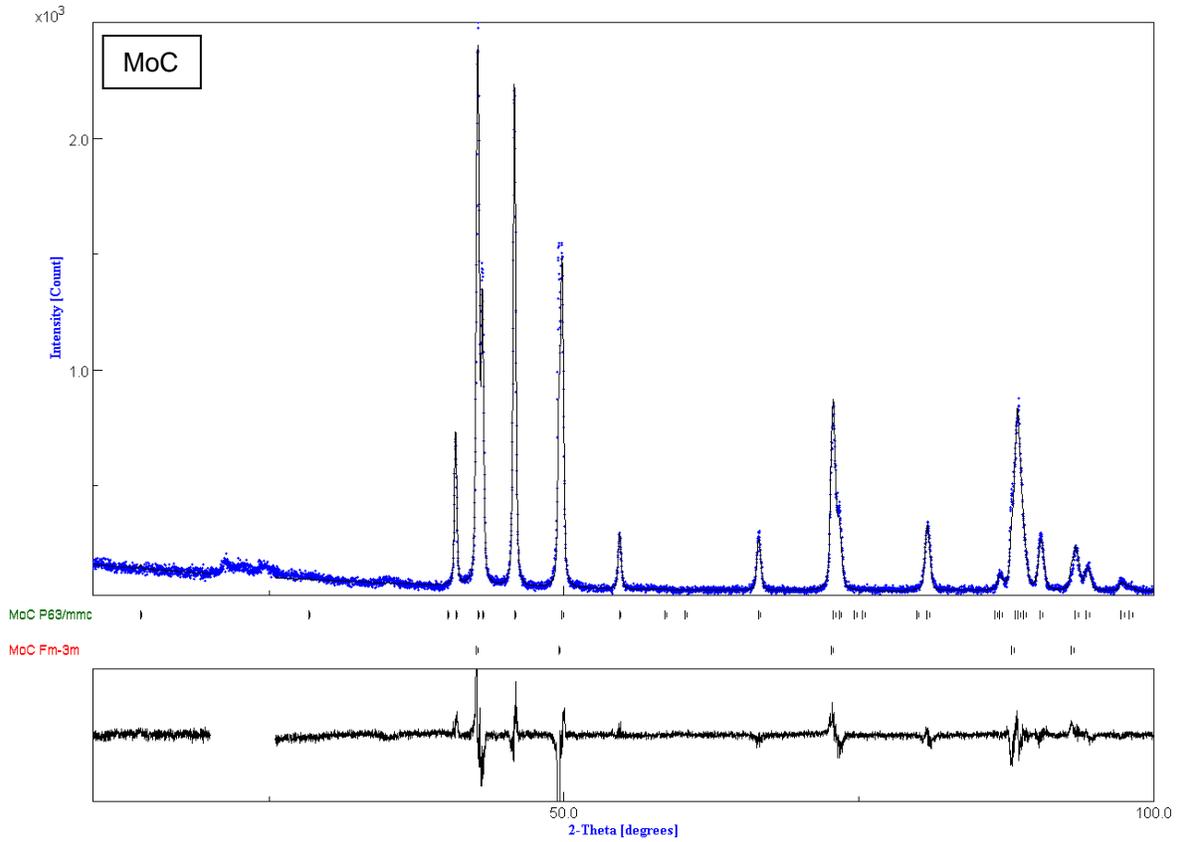


Fig. A.3.7. Patrón de difracción de la muestra de MoC en polvo.

## Anexo 4. Fichas de las Bases de Datos ICDD e ICSD

En esta sección se presentan las fichas cristalográficas de las fases que fueron identificadas en las 5 muestras del sistema. Primero se mencionan las fichas referentes a la base ICDD, y después las de ICSD.

Tabla A.2. Ficha ICDD #03-065-8781 del compuesto NbC.

<b>Código de colección</b>	03-065-8781					
<b>Fecha de registro</b>	-					
<b>Nombre químico</b>	Carburo de Niobio					
<b>Estructura</b>	C1 Nb1					
<b>Densidad (Calc.)</b>	8.016 g/cm <sup>3</sup>					
<b>Título</b>	-					
<b>Autor(es)</b>	-					
<b>Referencia</b>	Calculated from NIST using POWD-12++ , ()					
<b>Celda unitaria</b>	4,43 4,43 4,43 90 90 90					
<b>Volumen</b>	86,94					
<b>Z</b>	4					
<b>Grupo espacial</b>	<i>Fm</i> $\bar{3}m$					
<b>Número de grupo espacial</b>	225					
<b>Sistema cristalino</b>	Cúbico					
<b>Comentarios</b>	NIST M&A collection code: L 14074 43962 1. Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. No Rfactor reported/abstracted. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.					
<b>Máximos reportados</b>	d [Å]	Int.	h	k	l	Coord. $\lambda$ Cu
	2,55766	999	1	1	1	35,09
	2,215	721	0	0	2	40,74
	1,56624	374	0	2	2	58,97
	1,3357	267	1	1	3	70,50
	1,27883	102	2	2	2	74,15
	1,1075	42	0	0	4	88,23
	1,01631	88	1	3	3	98,68
	0,99058	112	0	2	4	102,20
	0,90427	88	2	2	4	116,98
0,85255	78	1	1	5	129,45	

Tabla A.3. Ficha ICDD #03-065-0280 del compuesto MoC.

<b>Código de colección</b>	03-065-0280					
<b>Fecha de registro</b>	-					
<b>Nombre químico</b>	Carburo de Molibdeno					
<b>Estructura</b>	C1 Mo1					
<b>Densidad (Calc.)</b>	9.19 g/cm <sup>3</sup>					
<b>Título</b>	-					
<b>Autor(es)</b>	-					
<b>Referencia</b>	Calculated from NIST using POWD-12++ , ()					
<b>Celda unitaria</b>	4,273 4,273 4,273 90 90 90					
<b>Volumen</b>	78,02					
<b>Z</b>	4					
<b>Grupo espacial</b>	$Fm\bar{3}m$					
<b>Número de grupo espacial</b>	225					
<b>Sistema cristalino</b>	Cúbico					
<b>Comentarios</b>	Additional Patterns: See PDF 01-089-2868. NIST M&A collection code: N 23204 21539. Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. No Rfactor reported/abstracted. Significant Warning: unit cell dimension taken from figure.					
<b>Máximos reportados</b>	d [Å]	Int.	h	k	l	Coord. $\lambda$ Cu
	2,46702	999	1	1	1	36,42
	2,1365	696	0	0	2	42,30
	1,51073	350	0	2	2	61,37
	1,28836	253	1	1	3	73,51
	1,23351	96	2	2	2	77,36
	1,06825	40	0	0	4	92,39
	0,98029	87	1	3	3	103,71
	0,95547	109	0	2	4	107,58
	0,87222	91	2	2	4	124,23
0,82234	82	1	1	5	139,27	

Tabla A.4. Ficha ICDD #03-065-8767 del compuesto NbMoC<sub>2</sub>.

<b>Código de colección</b>	03-065-8767					
<b>Fecha de registro</b>						
<b>Nombre químico</b>	Carburo de Niobio y Molibdeno					
<b>Estructura</b>	C2 Nb1 Mo1					
<b>Densidad (Calc.)</b>	8.518 g/cm <sup>3</sup>					
<b>Título</b>	-					
<b>Autor(es)</b>	-					
<b>Referencia</b>	Calculated from NIST using POWD-12++ , ()					
<b>Celda unitaria</b>	4,362 4,362 4,362 90 90 90					
<b>Volumen</b>	83					
<b>Z</b>	2					
<b>Grupo espacial</b>	<i>Fm</i> $\bar{3}m$					
<b>Número de grupo espacial</b>	225					
<b>Sistema cristalino</b>	Cúbico					
<b>Comentarios</b>	NIST M&A collection code: L 13927 43963 1. Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. No Rfactor reported/abstracted. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.					
<b>Máximos reportados</b>	d [Å]	Int.	h	k	l	Coord. $\lambda$ Cu
	2,5184	999	1	1	1	35,65
	2,181	703	0	0	2	41,40
	1,5422	363	0	2	2	59,99
	1,31519	259	1	1	3	71,77
	1,2592	100	2	2	2	75,50
	1,0905	41	0	0	4	89,98
	1,00071	88	1	3	3	100,78
	0,97537	110	0	2	4	104,45
	0,89039	90	2	2	4	119,96
0,83947	78	1	1	5	133,38	

Tabla A.5. Ficha ICDD #01-089-3015 del compuesto Nb<sub>0,5</sub>Mo<sub>0,5</sub>C.

<b>Código de colección</b>	01-089-3015					
<b>Fecha de registro</b>	-					
<b>Nombre químico</b>	Carburo de Niobio y Molibdeno					
<b>Estructura</b>	C1 Nb <sub>0,5</sub> Mo <sub>0,5</sub>					
<b>Densidad (Calc.)</b>	7.823 g/cm <sup>3</sup>					
<b>Título</b>	-					
<b>Autor(es)</b>	-					
<b>Referencia</b>	Calculated from ICSD using POWD-12++ , ()					
<b>Celda unitaria</b>	3,125 3,125 4,965 90 90 120					
<b>Volumen</b>	41,99					
<b>Z</b>	1					
<b>Grupo espacial</b>	$P\bar{3}m1$					
<b>Número de grupo espacial</b>	164					
<b>Sistema cristalino</b>	Hexagonal					
<b>Comentarios</b>	ANX: A0,5B0,5X. Analysis: C1 Nb <sub>0,5</sub> Mo <sub>0,5</sub> . Formula from original source: Nb <sub>0,5</sub> Mo <sub>0,5</sub> C. ICSD Collection Code: 43670. Calculated Pattern Original Remarks: Cell from 3rd ref. (Alyamovskii et al.): 3.122, 4.941. Cell from 4th ref. (Brauer & Lesser): 3.128, 4.974, for Nb C.36: 3.120, 4.957. Minor Warning: No R factors reported/abstracted. Wyckoff Sequence: d a(P-3M1). Unit Cell Data Source: Single Crystal.					
<b>Máximos reportados</b>	d [Å]	Int.	h	k	l	Coord. $\lambda_{Cu}$
	4,965	9	0	0	1	17,87
	2,70633	195	0	1	0	33,10
	2,4825	226	0	0	2	36,18
	2,37625	999	0	1	1	37,86
	1,82941	154	0	1	2	49,85
	1,655	1	0	0	3	55,53
	1,5625	149	1	1	0	59,13
	1,49044	1	1	1	1	62,30
	1,41192	134	0	1	3	66,19
	1,35316	16	0	2	0	69,46
	1,32237	123	1	1	2	71,32
	1,30555	96	0	2	1	72,39
	1,24125	18	0	0	4	76,79
	1,18812	25	2	0	2	80,91
	1,13615	1	1	1	3	85,46
	1,12824	14	0	1	4	86,21
	1,04758	38	0	2	3	94,77
	1,0229	10	2	1	0	97,82
	1,00186	66	1	2	1	100,62
	0,9719	43	1	1	4	104,98
	0,94576	22	1	2	2	109,20
	0,93223	27	0	1	5	111,58
	0,91471	7	2	0	4	114,88
	0,90211	18	3	0	0	117,43
	0,88758	1	3	0	1	120,59
	0,87012	47	2	1	3	124,75
	0,84787	28	0	3	2	130,81
	0,83808	1	1	1	5	133,82

Tabla A.6. Ficha ICDD #03-065-8768 del compuesto  $Nb_{0,5}Mo_{0,5}C_{0,82}$ .

<b>Código de colección</b>	03-065-8768					
<b>Fecha de registro</b>						
<b>Nombre químico</b>	Carburo de Niobio y Molibdeno					
<b>Estructura</b>	C0,82 Nb0,5 Mo0,5					
<b>Densidad (Calc.)</b>	8.645 g/cm <sup>3</sup>					
<b>Título</b>						
<b>Autor(es)</b>						
<b>Referencia</b>						
<b>Celda unitaria</b>	4,378 4,378 4,378 90 90 90					
<b>Volumen</b>	83,91					
<b>Z</b>	4					
<b>Grupo espacial</b>	$Fm\bar{3}m$					
<b>Número de grupo espacial</b>	225					
<b>Sistema cristalino</b>	Cúbico					
<b>Comentarios</b>	NIST M&A collection code: A 13934 47967 0. Significant Warning: unit cell dimension taken from figure. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.					
<b>Máximos reportados</b>	d [Å]	Int.	h	k	l	Coord. $\lambda_{Cu}$
	2,47626	999	1	1	1	36,28
	2,1445	596	0	0	2	42,14
	1,51639	305	0	2	2	61,12
	1,29318	249	1	1	3	73,19
	1,23813	84	2	2	2	77,02
	1,07225	34	0	0	4	91,94
	0,98396	84	1	3	3	103,17
	0,95905	95	0	2	4	107,00
	0,87549	79	2	2	4	123,42
0,82542	79	1	1	5	138,13	

Tabla A.7. Ficha ICDD #03-065-8364 del compuesto MoC.

<b>Código de colección</b>	03-065-8364					
<b>Fecha de registro</b>	-					
<b>Nombre químico</b>	Carburo de Molibdeno					
<b>Estructura</b>	C1 Mo1					
<b>Densidad (Calc.)</b>	8.964 g/cm <sup>3</sup>					
<b>Título</b>	-					
<b>Autor(es)</b>	-					
<b>Referencia</b>	Calculated from NIST using POWD-12++ , ()					
<b>Celda unitaria</b>	3,01 3,01 14,61 90 90 120					
<b>Volumen</b>	114,63					
<b>Z</b>	6					
<b>Grupo espacial</b>	<i>P</i> <sub>63</sub> / <i>mmc</i>					
<b>Número de grupo espacial</b>	194					
<b>Sistema cristalino</b>	Hexagonal					
<b>Comentarios</b>	M&A collection code: L 13921 13628 0. Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. No Rfactor reported/abstracted. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.					
<b>Máximos reportados</b>	d [Å]	Int.	h	k	l	Coord. λ Cu
	2,6076	20	0	0	-2	3,05
	2,3855	231	0	1	1	19,58
	2,28815	999	0	1	2	20,89
	1,76009	998	0	0	-6	21,03
	1,5055	795	0	1	3	24,69
	1,35774	534	0	1	4	37,14
	1,3038	121	0	1	5	42,82
	1,27316	11	0	0	-8	48,41
	1,25768	149	0	1	7	56,74
	1,19275	221	-1	2	0	60,25
	1,14407	223	0	1	8	60,78
	1,08466	89	-1	2	2	62,85
	1,00827	93	0	0	-10	63,08
	0,98558	154	-1	2	4	68,99
	0,9652	147	0	1	9	69,12
	0,9349	87	0	2	1	78,96
	0,9109	83	0	2	2	79,05
	0,89609	278	-1	2	6	86,98
	0,88005	279	0	1	10	87,45
	0,8692	135	0	2	3	91,54
	0,83775	119	0	2	4	95,68
	0,81668	92	0	0	-12	97,12
	0,79076	55	0	2	5	101,32
	0,76855	59	0	1	11	105,84

Tabla A.8. Ficha ICSD #26-955 del compuesto NbC.

<b>Código de colección</b>	26955
<b>Fecha de registro</b>	01/01/1980
<b>Nombre químico</b>	Carburo de Niobio
<b>Estructura</b>	C1 Nb1
<b>Título</b>	Die Kristallstrukturen einiger binaerer Carbide und Nitride.
<b>Autor(es)</b>	Becker, K.; Ebert, F.
<b>Referencia</b>	'Zeitschrift fuer Physik', 31, <b>1925</b> , 268-272 ZEPYAA 'Monatshefte fuer Chemie (-108,1977)', 91, <b>1960</b> , 176-187 MOCHAP
<b>Celda unitaria</b>	4,4 4,4 4,4 90 90 90
<b>Volumen</b>	85,18
<b>Z</b>	4
<b>Grupo espacial</b>	$Fm\bar{3}m$
<b>Número de grupo espacial</b>	225
<b>Sistema cristalino</b>	Cúbico

Tabla A.9. Ficha ICSD #77-157 del compuesto MoC.

<b>Código de colección</b>	77157
<b>Fecha de registro</b>	01/04/2003
<b>Nombre químico</b>	Carburo de Molibdeno
<b>Estructura</b>	C1 Mo1
<b>Título</b>	Formation of cubic solid solutions in the Mo-Nb-C and Mo-Ta-C systems by the carbonization of oxides in the plasma arc
<b>Autor(es)</b>	Matsumoto, O.; Yaguchi, Y.; Shiota, Y.; Kanzaki, Y.
<b>Referencia</b>	'High Temperature Science', 16, <b>1983</b> , 243-250 HITSAC 'High Temperature Science', 14, <b>1981</b> , 161-169 HITSAC 'Poroshkovaya Metallurgiya', 3, <b>1964</b> , 460-463 PMANAI
<b>Celda unitaria</b>	4,273 4,273 4,273 90 90 90
<b>Volumen</b>	78,02
<b>Z</b>	4
<b>Grupo espacial</b>	$Fm\bar{3}m$
<b>Número de grupo espacial</b>	225
<b>Sistema cristalino</b>	Cúbico

Tabla A.10. Ficha ICSD #77-162 del compuesto NbMoC<sub>2</sub>.

<b>Código de colección</b>	77162
<b>Fecha de registro</b>	03/04/2003
<b>Nombre químico</b>	Carburo de Niobio y Molibdeno
<b>Estructura</b>	C 2 Nb1 Mo1
<b>Título</b>	Untersuchungen im System Niob-Molybdaen-Kohlenstoff
<b>Autor(es)</b>	Rudy, E.; Benesovsky, F.; Sedlatschek, K.
<b>Referencia</b>	'Monatshefte fuer Chemie (-108,1977)', 92, 1961, 841-855 MOCHAP 'Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy', 7, 1971, 1561-1566 IVNMAW 'Fizika Metallov i Metallovedenie', 39, 1975, 188-190 FMMTAK
<b>Celda unitaria</b>	4,362 4,362 4,362 90 90 90
<b>Volumen</b>	83
<b>Z</b>	2
<b>Grupo espacial</b>	$Fm\bar{3}m$
<b>Número de grupo espacial</b>	225
<b>Sistema cristalino</b>	Cúbico

Tabla A.11. Ficha ICSD #43-670 del compuesto Nb<sub>0,5</sub>Mo<sub>0,5</sub>C.

<b>Código de colección</b>	43670
<b>Fecha de registro</b>	15/07/2000
<b>Nombre químico</b>	Carburo de Niobio y Molibdeno
<b>Estructura</b>	C1 Nb0,5 Mo0,5
<b>Título</b>	
<b>Autor(es)</b>	Storms, E.K.; Krikorian, N.H.
<b>Referencia</b>	'Journal of Physical Chemistry', 64, 1960, 1471-1477 JPCHAX 'Journal of Physical Chemistry', 63, 1959, 1747-1749 JPCHAX 'Trudy Ural'skogo Politekhnikeskogo Instituta', 92, 1959, 125-134 TUPIA8 'Zeitschrift fuer Metallkunde', 50, 1959, 8-10 ZEMTAE
<b>Celda unitaria</b>	3,125 3,125 4,965 90 90 120
<b>Volumen</b>	41,99
<b>Z</b>	1
<b>Grupo espacial</b>	$P\bar{3}m1$
<b>Número de grupo espacial</b>	164
<b>Sistema cristalino</b>	Hexagonal

Tabla A.12. Ficha ICSD #10-8162 del compuesto  $Nb_{0,5}Mo_{0,5}C_{0,82}$ .

<b>Código de colección</b>	108162
<b>Fecha de registro</b>	01/10/2006
<b>Nombre químico</b>	Carburo de Niobio y Molibdeno
<b>Estructura</b>	$C_{0,82} Nb_{0,5} Mo_{0,5}$
<b>Título</b>	Constitution of niobium(columbium) - molybdenum - carbon alloys
<b>Autor(es)</b>	Rudy, E.; Brukl, C.E.; Windisch, S.
<b>Referencia</b>	'Transactions of the Metallurgical Society of Aime', 239, <b>1967</b> , 1796-1808 TMSAAB
<b>Celda unitaria</b>	4,378 4,378 4,378 90 90 90
<b>Volumen</b>	83,91
<b>Z</b>	4
<b>Grupo espacial</b>	$Fm\bar{3}m$
<b>Número de grupo espacial</b>	225
<b>Sistema cristalino</b>	Cúbico

Tabla A.13. Ficha ICSD #44-987 del compuesto MoC.

<b>Código de colección</b>	44987
<b>Fecha de registro</b>	16/12/2000
<b>Nombre químico</b>	Carburo de Molibdeno
<b>Estructura</b>	$C1 Mo1$
<b>Título</b>	Das Dreistoffsystem: Molybdaen-Silizium-Kohlenstoff
<b>Autor(es)</b>	Nowotny, H.; Parthe, E.; Kieffer, R.; Benesovsky, F.
<b>Referencia</b>	'Monatshefte fuer Chemie (-108,1977)', 85, <b>1954</b> , 255-272 MOCHAP 'Planseeberichte fuer Pulvermetallurgie', 10, <b>1962</b> , 42-64 PLPUA5
<b>Celda unitaria</b>	3,01 3,01 14,61 90 90 120
<b>Volumen</b>	114,63
<b>Z</b>	6
<b>Grupo espacial</b>	$P_{63}/mmc$
<b>Número de grupo espacial</b>	194
<b>Sistema cristalino</b>	Hexagonal

## Anexo 5. Curvas Experimentales de $M$ vs $T$ .

En esta sección se presentan las curvas experimentales de magnetización (ZFC y FC) realizadas en el Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICyT). Se encuentran en orden ascendente en el valor de “x”.

En las gráficas se indican las temperaturas críticas obtenidas por análisis de las mismas.

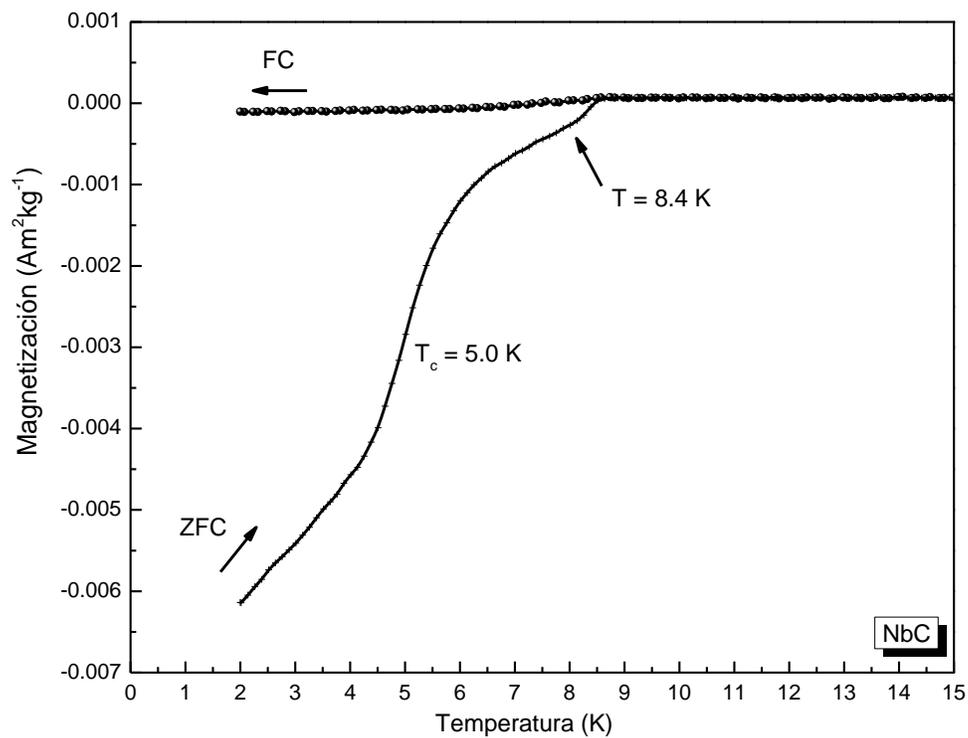


Fig. A.4.1. Curva experimental de magnetización (ZFC y FC) de la muestra NbC.

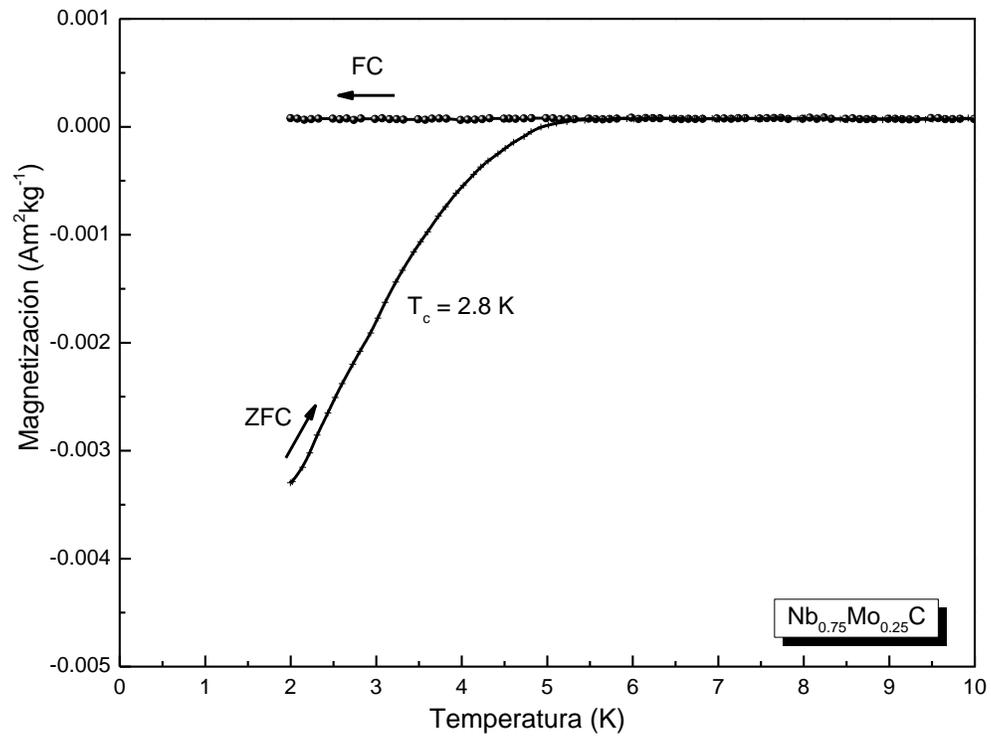


Fig. A.4.2. Curva experimental de magnetización (ZFC y FC) de la muestra  $\text{Nb}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{C}$ .

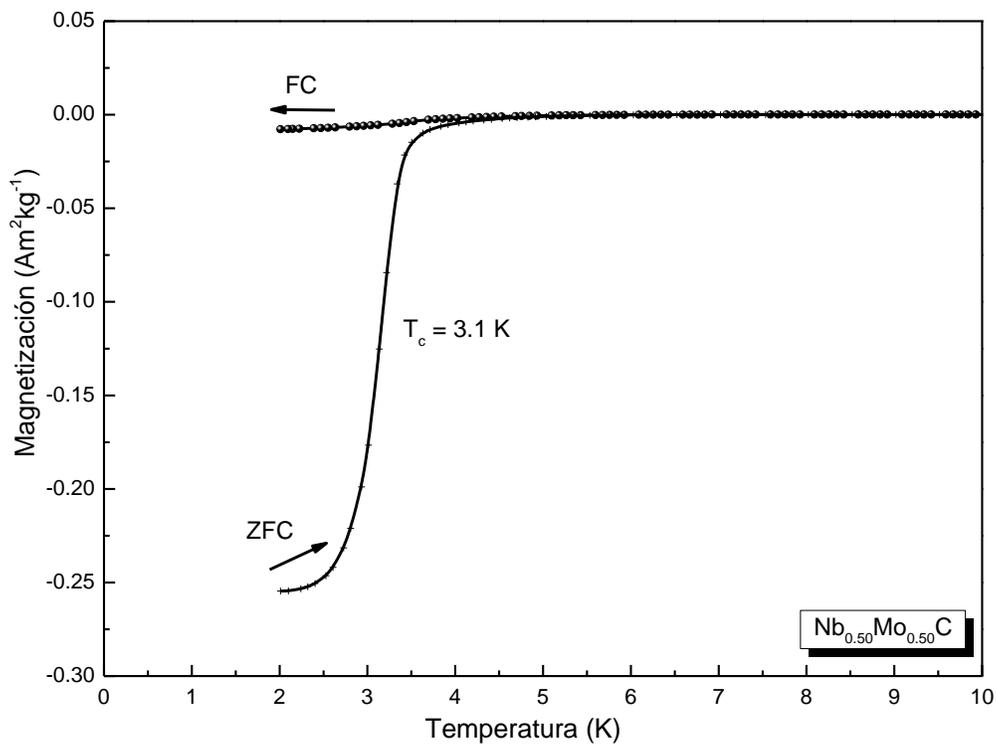


Fig. A.4.3. Curva experimental de magnetización (ZFC y FC) de la muestra  $\text{Nb}_{0.50}\text{Mo}_{0.50}\text{C}$ .

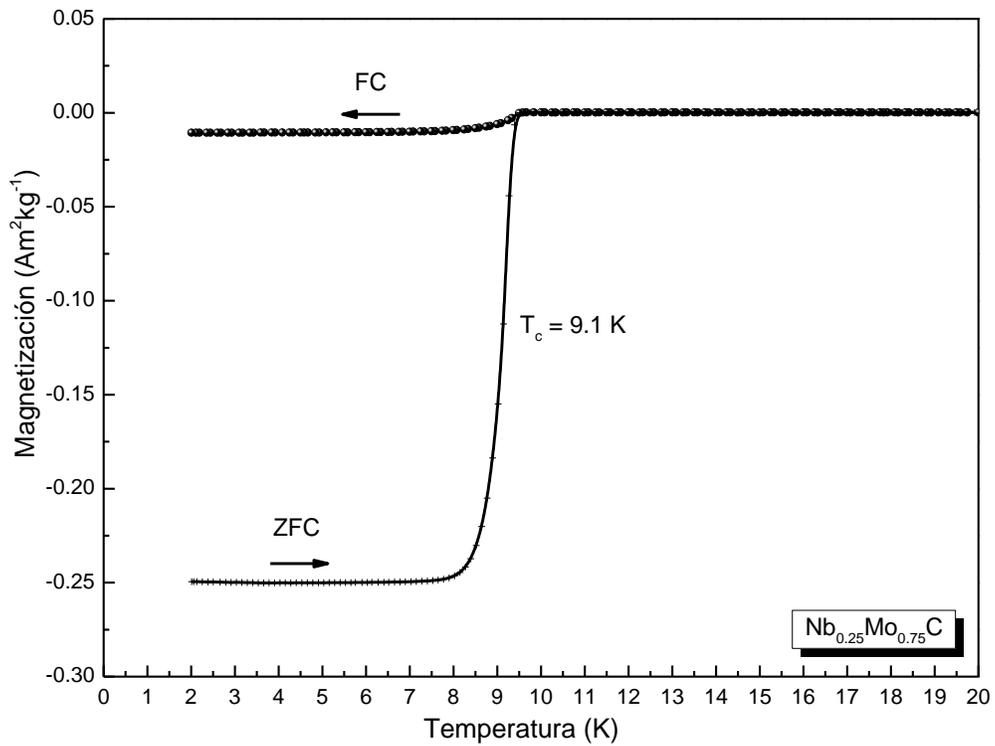


Fig. A.4.4. Curva experimental de magnetización (ZFC y FC) de la muestra  $\text{Nb}_{0.25}\text{Mo}_{0.75}\text{C}$ .

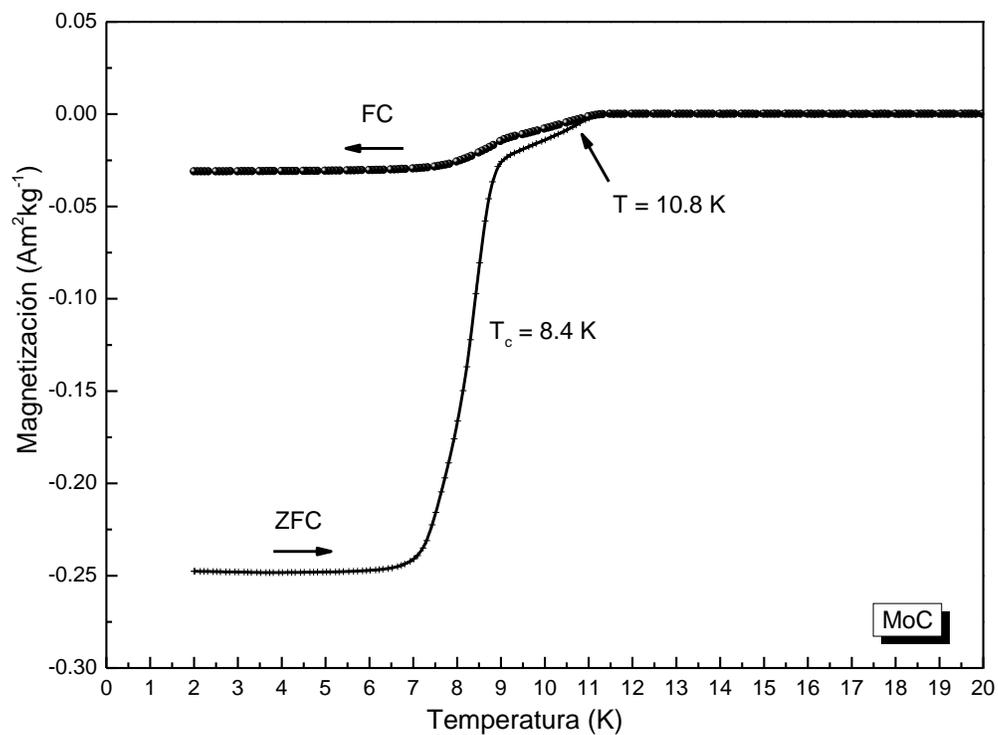


Fig. A.4.5. Curva experimental de magnetización (ZFC y FC) de la muestra  $\text{MoC}$ .

# Bibliografía

---

- <sup>1</sup> **Superconductividad, breve historia y aplicaciones.** *Presentación sobre los elementos de la superconductividad con enlaces para continuar investigando.* Consultado en línea (3 de Julio del 2013): <http://www.slideshare.net/kurtmilach/superconductividad-breve-historia-y-aplicaciones>
- <sup>2</sup> P. J. Ford, *The Rise of the Superconductors*, 1<sup>st</sup> Ed., CRC Press, **2005**.
- <sup>3</sup> X. X. Zhang, A. García, J. Tejada, Y. Xin, G. F. Sun, K. W. Wong, *Phys. Rev. B* 52(2) **1995**, 1325-1330.
- <sup>4</sup> A. L. Giorgi, E. G. Szklarz, E. K. Storms, Allen L. Bowman, B. T. Matthias, *Phys. Rev.* 125(3) **1962**, 837.
- <sup>5</sup> H. J. Fink, A. C. Thorsen, E. Parker, V. F. Zackay, L. Toth, *Phys. Rev. A* 138(4) **1965**, 1170.
- <sup>6</sup> C.I. Sathish, Y. Guo, X. Wang, Y. Tsujimoto, Jun Li, S. Zhang, Y. Matsushita, Y. Shi, H. Tian, H. Yang, Jianqi Li, K. Yamaura, *J. of Solid State Chem.* 196 **2012** 579–585.
- <sup>7</sup> A. C. Rose-Innes, *Introduction to Superconductivity*, 2<sup>nd</sup> Ed., Univ. of Manchester Institute of Science & Technology, **1988**.
- <sup>8</sup> C. P. Poole, *Superconductivity*, Univ. of South Carolina, 2<sup>nd</sup> Ed., Ac. Press Inc., **1995**.
- <sup>9</sup> J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B* 64(2) **1986**, 189.
- <sup>10</sup> J. G. Bednorz, E. Kaldis, E. Liarokapis, K. A. Müller, *High-T<sub>c</sub> Superconductivity 1996: Ten Years after the Discovery*, 343(1) **1997**, 1.
- <sup>11</sup> Weller, M, T., *Inorganic Materials Chemistry*, Oxford Science Pub., Oxford, **1994**.
- <sup>12</sup> L. Smart, E. Moore, *Química del estado sólido*, 2<sup>nd</sup> Ed., Addison-Wesley Iberoamericana, **1995**.
- <sup>13</sup> **CERAMICAS DE ALTAS PRESTACIONES, Cerámicas Funcionales. Superconductores.** Consultado en línea (26 de Noviembre del 2013): [http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/ceramicas-y-vidrios/bloque-iv/Bloque\\_IV-Superconductores.pdf](http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/ceramicas-y-vidrios/bloque-iv/Bloque_IV-Superconductores.pdf)
- <sup>14</sup> J. L. Tallon, J. W. Loram, G. V. M. Williams, C. Bernhard, *Phys. Rev. B* 61 **2000**, R 6471.
- <sup>15</sup> **Descubriendo la Física. ¿Qué son los Superconductores? Fenomenología de los superconductores.** Consultado en línea (13 de Agosto del 2013): [http://descubriendo.fisica.unlp.edu.ar/descubriendo/index.php/%C2%BFQu%C3%A9\\_son\\_los\\_Superconductores%3F](http://descubriendo.fisica.unlp.edu.ar/descubriendo/index.php/%C2%BFQu%C3%A9_son_los_Superconductores%3F)
- <sup>16</sup> E. Maxwell, *Phys. Rev.* 78 **1950**, 477.

- <sup>17</sup> Bucio Pacheco, D., (2006). *Efecto de la sustitución de cobalto en los sitios de cobre sobre las propiedades cristalográficas, magnéticas y de transporte del compuesto superconductor  $GdSr_2RuCu_2O_8$* . Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM. México.
- <sup>18</sup> Arévalo López, E. P., (2010). *Estudio de las propiedades estructurales y superconductoras de los diboruros del tipo  $MB_{2+x}$ , donde  $M = Mo$  y  $Nb$* . Tesis de Maestría. I.I.M. UNAM. México.
- <sup>19</sup> Ma. L. Ramón García, *Introducción al Método Rietveld*, Centro de Investigación en Energía, UNAM., 2007.
- <sup>20</sup> Rietveld, H. M., *Acta Crystallogr.*, 22, 1967, 151.
- <sup>21</sup> C. Salazar Mejía, D. A. Landínez Téllez, J. Roa-Rojas, *Rev. Colom. de Física*, 4(2), 2009, 317.
- <sup>22</sup> **OPEN i Beta**. Synthesis and Magnetic Properties of Nearly Monodisperse  $CoFe_2O_4$  Nanoparticles Through a Simple Hydrothermal Condition. Consultado en línea (20 de Enero del 2014): [http://openi.nlm.nih.gov/detailedresult.php?img=2893895\\_1556-276X-5-1039-5&req=4](http://openi.nlm.nih.gov/detailedresult.php?img=2893895_1556-276X-5-1039-5&req=4)
- <sup>23</sup> **Cristalografía Geométrica. Tema 5: Grupos Espaciales**. Consultado en línea (25 de Agosto del 2013): [http://ocw.uniovi.es/file.php/39/1C\\_C11812\\_A/contenidos%20en%20pdf%20para%20descargar/5.pdf](http://ocw.uniovi.es/file.php/39/1C_C11812_A/contenidos%20en%20pdf%20para%20descargar/5.pdf)
- <sup>24</sup> **L2: Simetría y Geometría Cristalinas. Capítulo 2: Simetría cristalina, grupos espaciales y descripción de la estructura de un cristal periódico**. Consultado en línea (25 de Agosto del 2013): <http://azufre.quimica.uniovi.es/DetEst/deLec2.pdf>
- <sup>25</sup> **SEPARACIÓN DE FASES. Descomposición Espinodal**. Consultado en línea (26 de Agosto del 2013): <http://www.itescam.edu.mx/principal/sylabus/fpdb/recursos/r85843.pdf>
- <sup>26</sup> J. Lu, H. Hugosson, O. Eriksson, L. Nordström, U. Jansson, *Thin Solid Films* 370 2000, 203-212.
- <sup>27</sup> Ernst L. Haase, *J. of Low Temp. Phys.* 69 Nos. 3/4 1987, 245-255.
- <sup>28</sup> K. Yamaura, Q. Huang, M. Akaishi, E. Takayama Muromachi, *Phys. Rev. B* 74 2006, 184510 (1-6).
- <sup>29</sup> **Molybdenum. WebElements: the periodic table on the web**. Consultado en línea (8 de Octubre del 20013): <http://www.webelements.com/molybdenum/>
- <sup>30</sup> **Niobium. WebElements: the periodic table on the web**. Consultado en línea (8 de Octubre del 20013): <http://www.webelements.com/niobium/>