



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DEL COMPUESTO SUPERCONDUCTOR  
 $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{D}_x\text{B}$  CON  $\text{D} = \text{Ag}, \text{Cu}$ ”**

**TESIS**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**PRESENTA**

ING. FÍSICA AMARANTA ANAI CASTRO ESPINOSA

**TUTOR**

DR. FRANCISCO MORALES LEAL  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES-UNAM

**COMITÉ TUTOR**

DR. GUSTAVO TAVIZÓN ALVARADO  
FACULTAD DE QUÍMICA-UNAM  
DR. DOROTEO MENDOZA LÓPEZ  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES-UNAM

MÉXICO D. F., JULIO 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.

**Propiedades electrónicas del compuesto  
superconductor  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{D}_x\text{B}$  con  $\text{D}=\text{Ag},\text{Cu}$ .**

por

Amaranta Anai Castro Espinosa

Ing. Física, Universidad Autónoma Metropolitana

Tesis presentada para obtener el grado de

Maestra en Ciencia e Ingeniería de Materiales

en el

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

México, D. F., Julio, 2014

*A mis padres Lulu y Miguel,  
a mis hermanos Homero y Ulises  
y a Oscar...*

# Agradecimientos

De manera muy especial, a mis padres por apoyarme, motivarme y guiarme a lo largo de todos estos años, a mis hermanos por todos los momentos buenos que hemos pasado. Sin ustedes esto no hubiera sido posible.

Al Dr. Francisco Morales Leal por todo el apoyo brindado en este proyecto de investigación, por su paciencia y por todas sus enseñanzas las cuales son invaluable. Al Dr. Gustavo Tavizón Alvarado y al Dr. Doroteo Mendoza López por formar parte del comité tutor, por los comentarios y consejos realizados a lo largo de este trabajo.

Al Dr. Raul Escamilla por permitirme el uso de su laboratorio, por la asesoría brindada en la parte del análisis estructural, por todos los comentarios realizados en este trabajo y por el suministro de café brindado tan amablemente.

Al Dr. Roberto Escudero por facilitar el uso de su laboratorio y equipo.

A los miembros del comité jurado el cual estuvo conformado por: la Dra. Vivianne Marquina, el Dr. Miguel Solís, el Dr. Emilio Orgaz y el Dr. Raul Escamilla, por sus valiosas observaciones realizadas las cuales mejoraron este trabajo.

A CONACYT por otorgarme una beca. A la UNAM y al Instituto de Investigaciones en Materiales por permitirme el uso de sus instalaciones y equipos.

A todos mis compañeros y amigos del instituto en especial: Ana Laura, David Reyes, Jesús Peña, Jorge Cayente, Martín Romero, Rodrigo Vivar y Yadhira Salazar, por todo el apoyo y buenos ratos.

Por último quiero agradecer a Oscar Olicón por la asesoría brindada en Latex, por reparar mi computadora, mis archivos .tex y mi Origin, pero sobre todo por estar en las buenas y en las malas y por todo lo vivido solo te puedo decir TAM TAM...

# Índice general

<b>1. Aspectos teóricos</b>	<b>4</b>
1.1. Propiedades de los superconductores . . . . .	4
1.1.1. Superconductores tipo I . . . . .	4
1.1.2. Superconductores tipo II . . . . .	5
1.1.3. Campo límite de Pauli . . . . .	6
1.2. Teoría de la superconductividad . . . . .	9
1.3. Teoría de Ginzburg–Landau . . . . .	10
1.4. Teoría BCS . . . . .	15
1.4.1. BCS en el estado base . . . . .	18
1.4.2. Calor específico . . . . .	21
<b>2. Antecedentes del compuesto <math>\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}</math></b>	<b>25</b>
<b>3. Síntesis y caracterización de las muestras <math>\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}</math> y <math>\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}</math></b>	<b>30</b>
3.1. Síntesis por horno de arco . . . . .	30
3.2. Caracterización estructural . . . . .	33
3.2.1. Difracción de rayos X . . . . .	33
3.2.2. Refinamiento Rietveld . . . . .	35
3.3. Medidas de magnetización . . . . .	37
3.4. Medidas eléctricas . . . . .	39

3.5. Calor específico isobárico . . . . .	39
<b>4. Resultados y Discusión</b>	<b>42</b>
4.1. Muestras de $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$ . . . . .	42
4.1.1. Difracción de rayos X . . . . .	42
4.1.2. Refinamiento de la estructura . . . . .	45
4.1.3. Medidas magnéticas . . . . .	48
4.1.4. Medidas eléctricas . . . . .	50
4.1.5. Calor específico isobárico . . . . .	58
4.2. Muestras de $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$ . . . . .	66
4.2.1. Difracción de rayos X . . . . .	66
4.2.2. Refinamiento de la estructura . . . . .	69
4.2.3. Medidas magnéticas . . . . .	72
4.2.4. Medidas eléctricas . . . . .	74
4.2.5. Calor específico isobárico . . . . .	81
4.3. Semejanzas y diferencias en los sistemas $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$ y $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$ . . . . .	88
<b>5. Conclusiones</b>	<b>92</b>
5.1. Sistema $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$ . . . . .	92
5.2. Sistema $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$ . . . . .	94
<b>Bibliografía</b>	<b>95</b>
<b>A. Refinamientos Rietveld</b>	<b>100</b>

# Índice de figuras

1-1.	Diagrama de fase de un superconductor tipo I. . . . .	6
1-2.	Diagrama de fase de un superconductor tipo II. . . . .	7
1-3.	Desdoblamiento Zeeman de la energía $E_+ - E_-$ dando como resultado un rompimiento de los pares de Cooper cuando esta energía es comparable con la energía de la brecha superconductora, $2\Delta(0)$ . . . . .	8
2-1.	Dos octaedros de $\text{Pd}_6\text{B}$ unidos en el vértice por un átomo de Pd. Se observa que el enlace c es mayor que los enlaces a y b. Los átomos de Pd que no intervienen en la conducción electrónica se muestran como los círculos negros. Los átomos de B corresponden a los círculos negros más pequeños y los átomos de Li se representan como círculos blancos [26]. . . . .	26
2-2.	Densidad de estados electrónicos, parcial y total del compuesto $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ la cual está dada en estados $\text{eV}^{-1}$ por fórmula unitaria. Los átomos del Pd contribuyen a la $N(E_F)$ con un 60 %, los átomos de Li y B con un 20% cada uno [30]. . . . .	28
3-1.	Horno de arco Materials Research Furnace. Se puede observar la cámara de reacción la cual consta de un portamuestras de Cu, una punta de W y un manómetro para controlar la presión. . . . .	31
3-2.	Deducción de la ley de Bragg $2d\sin\theta = n\lambda$ ; $d$ es la separación entre los planos atómicos paralelos y $2\pi n$ es la diferencia de fase entre reflexiones producidas en planos sucesivos.	35
3-3.	Detalle de la bobina detectora. . . . .	38



3-4.	Muestras montadas sobre el soporte de Cu por el método de 4 terminales, en donde se observa: (a) soporte de Cu, (b) muestra, (c) electrodos y (d) pintura de Ag. . . . .	40
3-5.	Conexiones térmicas sobre la muestra y el soporte en el PPMS en la opción de calor específico. . . . .	41
4-1.	Difractogramas de las muestras $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$ con contenido de Ag según se indica. Las barras verticales son los ángulos de las reflexiones de Bragg de las fases $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ , $\text{B}_2\text{Pd}_5$ y $\text{Pd}_2\text{B}$ . Las reflexiones correspondientes a las impurezas $\text{B}_2\text{Pd}_5$ y $\text{Pd}_2\text{B}$ se indica con (*) y (+) respectivamente. . . . .	43
4-2.	Detalle del difractograma mostrando las reflexiones correspondientes a los planos (221), (310) y (311) de las muestras $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$ con el contenido de Ag que se indica. . .	44
4-3.	Refinamiento del patrón de difracción del compuesto $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ . Las barras verticales indican las reflexiones de Bragg de la fase $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ . . . . .	45
4-4.	Variación de el parámetro de red en función de la concentración nominal de Ag para el compuesto $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$ . . . . .	47
4-5.	(a) Curvas de magnetización, $M$ , en función de la temperatura de las muestras $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$ , medidas en el modo ZFC y FC. (b) Temperatura crítica, $T_c$ , en función del contenido de Ag. . . . .	49
4-6.	(a) Curvas de resistencia, $R$ , en función de la temperatura de las muestras $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$ con el contenido de Ag, $x$ , indicado. (b) Temperatura crítica, $T_c$ , en función del contenido de Ag. . . . .	54
4-7.	Medidas de resistencia eléctrica, $R$ , en función de la temperatura, $T$ , de las muestras $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$ con diferente contenido de Ag, según se indica en cada gráfica. Los valores del campo magnético aplicado son indicados en el recuadro inferior. . . . .	55
4-8.	Medidas de campo crítico en función de la temperatura para las muestras $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$ . Las líneas continuas son un ajuste empleando la relación de G-L para $\mu_0 H_{c2}(T)$ , Ecuación 1-25. . . . .	56

4-9. Gráficas de (a) temperatura crítica, $T_c$ , obtenida a partir de las medidas de calor específico en función del contenido de Ag y (b) campo límite de Pauli, $\mu_0 H^{Pauli}$ , en función del contenido de Ag. . . . .	57
4-10. Medidas de $C(T)/T$ en función de $T^2$ de las muestras $Li_2Pd_{3-x}Ag_xB$ . La línea recta es un ajuste lineal que representa el calor específico del estado normal. . . . .	58
4-11. Temperatura crítica obtenida a partir de las medidas de calor específico en función de la concentración de Ag. . . . .	59
4-12. Gráfica de $C_e/\gamma T_c$ en función de la temperatura, a partir de la cual se obtiene el salto del calor específico en la temperatura de transición al estado superconductor . . . .	60
4-13. Logaritmo del calor específico electrónico como función del inverso de la temperatura de las muestras $Li_2Pd_{3-x}Ag_xB$ con diferentes contenidos de Ag. La línea recta es el mejor ajuste de los datos a temperaturas menores de $T_c$ , de la pendiente de esta recta se determina el valor de $\Delta(0)$ . . . . .	63
4-14. (a) Gráfica de la temperatura crítica obtenida a partir de las medidas de calor específico en función del contenido de Ag. (b) Gráfica de la brecha prohibida del estado superconductor, $2\Delta(0)$ , en función del contenido de Ag. (c) Gráfica de la razón $2\Delta(0)/k_B T_c$ en función del contenido de Ag. . . . .	65
4-15. Difractogramas de las muestras $Li_2Pd_{3-x}Cu_xB$ con el contenido de Cu según se indica. Las barras verticales corresponden a las reflexiones de Bragg de las fases $Li_2Pd_3B$ y $Pd_2B_5$ . Las reflexiones correspondientes a la impureza $Pd_2B_5$ se indican con (*). . . .	67
4-16. Difractograma mostrando las reflexiones correspondientes a los planos (221), (310) y (311) de las muestras $Li_2Pd_{3-x}Cu_xB$ con el contenido de Cu indicado en la figura. Las líneas verticales indican el ángulo de reflexión reportado en la base de datos. . . . .	68
4-17. Refinamiento del patrón de difracción del compuesto $Li_2Pd_{2.8}Cu_{0.2}B$ . Las pequeñas barras verticales indican las reflexiones de Bragg de la fase $Li_2Pd_3B$ . La diferencia entre los perfiles observados y calculados se muestra en la parte inferior. . . . .	69
4-18. Variación del parámetro de red en función de la concentración de Cu para el sistema $Li_2Pd_{3-x}Cu_xB$ . . . . .	71

4-19. (a) Curvas de magnetización, $M$ , en función de la temperatura, $T$ , de las muestras $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$ , medidas en el modo ZFC y FC. (b) Temperatura crítica, $T_c$ , en función del contenido de Cu. . . . .	73
4-20. (a) Curvas de resistencia, $R$ , en función de la temperatura de las muestras $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$ con el contenido de Cu, $x$ , indicado. (b) Temperatura crítica, $T_c$ , en función del contenido de Cu. . . . .	75
4-21. Medidas de resistencia eléctrica, $R$ , en función de la temperatura, $T$ , de las muestras $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$ con el contenido de Cu indicado en cada gráfica. Los valores del campo magnético aplicado son los indicados en el recuadro inferior. . . . .	78
4-22. Medidas de campo crítico alto en función de la temperatura de la muestras $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$ con $x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ y $0.4$ . Las líneas representan el ajuste realizado a la Ecuación (1-25). . . . .	79
4-23. Gráficas de (a) temperatura crítica, $T_c$ , obtenida a partir de las medidas de calor específico en función del contenido de Cu y (b) campo límite de Pauli, $\mu_0 H^{Pauli}$ , en función del contenido de Cu. . . . .	80
4-24. Medidas de $C(T)/T$ en función de $T^2$ de las muestras $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$ . La línea recta es un ajuste lineal que representa el calor específico del estado normal. . . . .	82
4-25. Temperatura crítica obtenida a partir de las medidas de calor específico en función de la concentración de Cu. . . . .	83
4-26. Gráfica de $C_e/\gamma T_c$ en función de $T$ a partir de la cual se obtiene el cambio del calor al estado superconductor. . . . .	83
4-27. Logaritmo del calor específico electrónico como función del inverso de la temperatura de las muestras $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$ con diferentes contenidos de Cu. La línea recta es el mejor ajuste de los datos a temperaturas menores de $T_c$ , de la pendiente de esta recta se determina el valor de la brecha. . . . .	85

4-28. (a) Gráficas de (a) la temperatura crítica obtenida a partir de las medidas de calor específico en función del contenido de Cu. (b) la brecha prohibida del estado superconductor, $2\Delta(0)$ , en función del contenido de Cu. (c) la razón $2\Delta(0)/k_B T_c$ en función del contenido de Cu. . . . .	87
4-29. Temperatura crítica en función del contenido nominal de Ag. Los diferentes símbolos corresponden a la $T_c$ obtenida a partir de las medidas de magnetización, resistencia eléctrica y de calor específico. . . . .	89
4-30. Temperatura crítica en función del contenido nominal de Cu. Los diferentes símbolos representan la $T_c$ obtenida a partir de las medidas de magnetización, resistencia eléctrica y calor específico. . . . .	90
A-1. Refinamiento del patrón de difracción del compuesto $\text{Li}_2\text{Pd}_{2.9}\text{Ag}_{0.1}\text{B}$ . Medidas en un intervalo $2\theta$ de $20^\circ$ - $110^\circ$ en un paso de $0.015^\circ$ durante 13 horas. Las barras verticales indican las reflexiones de Bragg de las fase $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ y $\text{B}_2\text{Pd}_5$ . La diferencia entre el patrón de difracción experimental (línea negra) y el calculado (línea roja) se muestra en la parte inferior. . . . .	101
A-2. Refinamiento del patrón de difracción del compuesto $\text{Li}_2\text{Pd}_{2.8}\text{Ag}_{0.2}\text{B}$ . Medidas en un intervalo $2\theta$ de $20^\circ$ - $110^\circ$ en un paso de $0.015^\circ$ durante 13 horas. Las barras verticales indican las reflexiones de Bragg de las fase $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ y $\text{B}_2\text{Pd}_5$ . La diferencia entre el patrón de difracción experimental (línea negra) y el calculado (línea roja) se muestra en la parte inferior. . . . .	101
A-3. Refinamiento del patrón de difracción del compuesto $\text{Li}_2\text{Pd}_{2.7}\text{Ag}_{0.3}\text{B}$ . Medidas en un intervalo $2\theta$ de $20^\circ$ - $110^\circ$ en un paso de $0.015^\circ$ durante 13 horas. Las barras verticales indican las reflexiones de Bragg de las fase $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ y $\text{B}_2\text{Pd}_5$ . La diferencia entre el patrón de difracción experimental (línea negra) y el calculado (línea roja) se muestra en la parte inferior. . . . .	102

A-4. Refinamiento del patrón de difracción del compuesto $\text{Li}_2\text{Pd}_{2.6}\text{Ag}_{0.4}\text{B}$ . Medidas en un intervalo $2\theta$ de $20^\circ$ - $110^\circ$ en un paso de $0.015^\circ$ durante 13 horas. Las barras verticales indican las reflexiones de Bragg de las fase $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ y $\text{B}_2\text{Pd}_5$ . La diferencia entre el patrón de difracción experimental (línea negra) y el calculado (línea roja) se muestra en la parte inferior. . . . .	102
A-5. Refinamiento del patrón de difracción del compuesto $\text{Li}_2\text{Pd}_{2.9}\text{Cu}_{0.1}\text{B}$ . Medidas en un intervalo $2\theta$ de $20^\circ$ - $110^\circ$ . en un paso de $0.015^\circ$ durante 13 horas. Las barras verticales indican las reflexiones de Bragg de la fase $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ . La diferencia entre los perfiles observados y calculados se muestra en la parte inferior. . . . .	103
A-6. Refinamiento del patrón de difracción del compuesto $\text{Li}_2\text{Pd}_{2.7}\text{Cu}_{0.3}\text{B}$ . Las pequeñas barras verticales indican las reflexiones de Bragg de la fase $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ . La diferencia entre los perfiles observados y calculados se muestra en la parte inferior. . . . .	103
A-7. Refinamiento del patrón de difracción del compuesto $\text{Li}_2\text{Pd}_{2.6}\text{Cu}_{0.4}\text{B}$ . Las pequeñas barras verticales indican las reflexiones de Bragg de la fase $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ . La diferencia entre los perfiles observados y calculados se muestra en la parte inferior. . . . .	104

# Propiedades electrónicas del compuesto superconductor

$\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{D}_x\text{B}$  con  $\text{D}=\text{Ag,Cu}$ .

por

Amaranta Anai Castro Espinosa

## Resumen

En la presente investigación se reporta el estudio del efecto de la sustitución del Pd por Ag y Cu sobre las propiedades superconductoras del compuesto  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ .

La superconductividad en el compuesto  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  fue descubierta en el año 2004 con una temperatura de transición de 8 K. Este compuesto tiene una estructura cúbica con grupo espacial  $P4_332$  y parámetro de red  $a=6.755 \text{ \AA}$ . Se ha reportado que los campos críticos  $H_{c1}(0)$  y  $H_{c2}(0)$  son 135 Oe y 4 T respectivamente, su longitud de coherencia,  $\xi(0)=9.1 \text{ nm}$ , la longitud de penetración,  $\lambda(0)=194 \text{ \AA}$  y el parámetro de Ginzburg–Landau  $\kappa=21$ . A partir de estos resultados se muestra que este compuesto es un superconductor convencional tipo II.

En este estudio se sintetizaron los compuestos  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{D}_x\text{B}$  con  $\text{D}=\text{Ag,Cu}$  y  $x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$  por la técnica de fundición por arco. La caracterización estructural se realizó con difracción de rayos X y con el método de Rietveld. Mientras que las propiedades superconductoras se obtuvieron a través de medidas de magnetización, medidas eléctricas y medidas de calor específico a presión constante.

La caracterización estructural muestra que para el sistema  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$  el parámetro de red,  $a$ , presenta un aumento con el contenido de Ag. Mientras que en el sistema  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$  el parámetro de red,  $a$ , disminuye con el contenido de Cu.

Por medio de las medidas de magnetización en función de la temperatura realizadas en el modo ZFC (Zero Field Cooling) y FC (Field Cooling) se obtuvo la temperatura de transición al estado superconductor.

A partir de las medidas eléctricas se realizaron las curvas de resistencia eléctrica en función de la temperatura y de campo magnético, el campo aplicado fue de 0-4 T. Se obtuvo la temperatura crítica al estado superconductor,  $T_c$ , los valores del campo crítico alto a partir de las ecuaciones de G–L y WHH,  $\mu_0 H_{c2}^{G-L}(0)$  y  $\mu_0 H_{c2}^{WHH}(0)$  y la longitud de coherencia  $\xi(0)$ . El  $\mu_0 H_{c2}^{G-L}(0)$  y  $\mu_0 H_{c2}^{WHH}(0)$  se compararon con el campo límite de Pauli  $\mu_0 H^{Pauli}$ , para ambos sistemas los valores del  $\mu_0 H_{c2}^{WHH}(0)$  y  $\mu_0 H_{c2}^{G-L}(0)$  son menores que los del  $\mu_0 H^{Pauli}$  lo cual sugiere que los espines de los pares de Cooper están en un estado de espín en singulete. Además en el sistema  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$ , el  $\mu_0 H^{Pauli}$  presenta una tendencia a incrementarse al disminuir la  $T_c$  para un contenido de Ag de  $0.0 \leq x \leq 0.2$ . Mientras que para el sistema  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$  el  $\mu_0 H^{Pauli}$  y la  $T_c$  disminuyen al aumentar el contenido de Cu de  $x=0.0$  hasta  $x=0.2$ .

Con las medidas de calor específico a presión constante se obtuvieron los parámetros del estado normal y del estado superconductor. Los parámetros obtenidos del estado normal son: el coeficiente de Sommerfeld,  $\gamma$ , la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi,  $N(E_F)$ , el coeficiente del término cúbico de la temperatura,  $\beta$  y la temperatura de Debye,  $\theta_D$ , mientras que los parámetros del estado superconductor son: la temperatura de transición al estado superconductor,  $T_c$ , el cambio del calor específico a  $T_c$  dividido entre  $\gamma T_c$ ,  $\Delta C/\gamma T_c$ , la constante de acoplamiento electrón–fonón,  $\lambda_{e-f}$ , la brecha prohibida superconductor,  $2\Delta(0)$  y la razón  $2\Delta(0)/k_B T_c$ . En el sistema,  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$  se observa que  $2\Delta(0)$  y  $2\Delta(0)/k_B T_c$  aumentan con el contenido de Ag mientras que la  $T_c$  disminuye en el intervalo  $0.0 \leq x \leq 0.2$ , lo cual es un comportamiento opuesto a lo predicho por BCS. Mientras que en el sistema  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$  se tiene que  $2\Delta(0)$  y la  $T_c$  disminuyen con el contenido de Cu, en el intervalo  $0.0 \leq x \leq 0.2$ , es decir presenta un comportamiento de acuerdo a lo predicho por BCS, a su vez  $2\Delta(0)/k_B T_c$  permanece constante en este mismo intervalo. Por otra parte, los valores obtenidos de  $\lambda_{e-f}$  indican que en estos dos sistemas la interacción electrón–fonón es intermedia. Mientras que a partir de los valores obtenidos de la razón  $\Delta C/\gamma T_c$  se puede decir que en estos sistemas el acoplamiento electrónico es débil. Se logró modificar la  $N(E_F)$  sin embargo este parámetro no presenta una tendencia con el contenido de Ag o Cu.

# Introducción

En la mayoría de los materiales superconductores existe un centro de inversión en la estructura cristalina, esta inversión de simetría es espacial. En estos superconductores los pares de Cooper están en estado de espín singlete o en estado de espín triplete debido a la conservación de paridad. Si la estructura carece de un centro de inversión de simetría una mezcla de estados de espín en singlete y de espín en triplete es posible [1, 2]. Otra peculiaridad que tienen los materiales que carecen de un centro de inversión es que presentan un desdoblamiento en su estructura de bandas debido a un acoplamiento antisimétrico espín órbita (ASOC), lo cual trae consecuencias importantes en la superconductividad [3].

El estudio de la superconductividad en los compuestos que carecen de un centro de inversión de simetría empezó con el descubrimiento del  $\text{CePt}_3\text{Si}$  [4], a partir de entonces se comenzaron a reportar superconductores con características similares. El número de compuestos que carecen de esta simetría es reducido y la mayoría son fermiones pesados y presentan un ordenamiento antiferromagnético, como por ejemplo el  $\text{CeRhSi}_3$  [5],  $\text{CeIrSi}_3$  [6],  $\text{UIr}$ ,  $\text{Y}_2\text{C}_3$  [7]. En este tipo de compuestos los orbitales atómicos  $d$  y  $f$  se encuentran más localizados, es decir presentan efectos de correlación electrónica. Esto es común que suceda en los fermiones pesados pero además en los metales de transición y tierras raras. Estos sistemas son interesantes debido a que las fluctuaciones magnéticas están involucradas en el mecanismo de apareamiento. Sin embargo existen otros compuestos que carecen de un centro de inversión y no presentan efectos de correlación electrónica, en esta familia de compuestos se encuentra el  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ . Para este compuesto se ha reportado que cuando se sustituye al Pd con Pt la interacción espín-órbita se incrementa dando



lugar a la presencia de una mezcla de estados de singulete y de triplete. Dada esta característica el  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  es un buen candidato para estudiar el efecto de sustituciones sobre sus propiedades físicas.

El objetivo de este trabajo fue realizar la sustitución del Pd por Ag y Cu en el compuesto  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  y estudiar los efectos de estas sustituciones sobre la estructura cristalina y las propiedades superconductoras. Se escogieron átomos de Ag y Cu debido a que tienen una estructura cúbica centrada en las caras, al igual que el Pd. Sin embargo el radio atómico de la Ag (1.34 Å) es mayor que el radio atómico del Pd (1.28 Å); mientras que el radio atómico del Cu (1.17 Å) es menor que el del Pd [8]. La intención de estas sustituciones es que la diferencia de radios atómicos genere una presión dentro de la celda unitaria lo cual debe modificar la estructura de bandas y por lo tanto la densidad de estados electrónicos en la energía de Fermi. La modificación en la densidad de estados al nivel de Fermi afectará las propiedades superconductoras como son la temperatura de transición al estado superconductor,  $T_c$ , los campos críticos, el cambio del calor específico en la  $T_c$ , la constante de acoplamiento electrón–fonón y la brecha prohibida superconductor.

La presente tesis está organizada de la siguiente manera: El Capítulo 1, llamado aspectos teóricos, comienza presentando las propiedades de los superconductores tipo I y tipo II. Posteriormente se mencionan las principales consideraciones de las teorías de Ginzburg-Landau y BCS empleadas para el estudio de la superconductividad en esta tesis. Este capítulo finaliza con el modelo de Einstein y el modelo de Debye. El Capítulo 2, llamado antecedentes del compuesto superconductor, presenta un resumen de los estudios teóricos y experimentales que se han reportado sobre el superconductor  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ . En el Capítulo 3, llamado síntesis y caracterización se presentan las técnicas experimentales empleadas. Se comienza describiendo el método de síntesis empleado para realizar las muestras. Para la caracterización estructural se describe el fenómeno de rayos X y el método de Rietveld. Posteriormente se presentan los equipos empleados para obtener las medidas de magnetización, medidas eléctricas y de calor específico. Los resultados de estas medidas para los sistemas  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$  y  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$  se presentan en el Capítulo 4.

Se finaliza con el Capítulo 5, en donde en base al estudio realizado se presentan las conclusiones obtenidas de los sistemas  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$  y  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$ .

# Capítulo 1

## Aspectos teóricos

### 1.1. Propiedades de los superconductores

Un superconductor es un material que presenta dos propiedades características, resistencia eléctrica igual a cero y un diamagnetismo perfecto, estas propiedades se obtienen cuando el material es enfriado por debajo de una cierta temperatura,  $T_c$ , llamada temperatura crítica. Por arriba de esta temperatura el material ya no es superconductor.

La segunda característica de los superconductores es el diamagnetismo perfecto, esto significa que un material superconductor no permite que un campo magnético aplicado penetre en el interior del material. Los superconductores que presentan una expulsión total del campo magnético aplicado son los llamados tipo I. Mientras que los superconductores tipo II presentan propiedades magnéticas más complejas. Expulsan el campo magnético aplicado cuando éste es bajo, pero si el campo aplicado es más alto hay penetración de éste y el superconductor se encuentra en un estado mixto.

#### 1.1.1. Superconductores tipo I

La mayoría de los elementos superconductores (como el Pb, Hg, In y Al) son superconductores tipo I, con excepción del Nb el cual pertenece a los superconductores tipo II.

---

Una de las características de los superconductores tipo I es que al ser sometidos a un campo magnético de intensidad menor que el campo crítico  $H_c$ , no existe la penetración de líneas de campo en el superconductor, por lo tanto estos materiales presentan un diamagnetismo perfecto que se determina cuando la susceptibilidad magnética es (en MKS)

$$\chi = -1 \quad (1-1)$$

la cual está dada por

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (1-2)$$

donde  $M$  es la magnetización de la muestra, es decir el momento magnético por unidad de volumen, y  $H$  corresponde al campo aplicado.

Sin embargo para intensidades del campo externo mayores que  $H_c$  se destruye el diamagnetismo perfecto y el material regresa al estado normal. El diagrama de fase correspondiente a un superconductor tipo I se muestra en la Figura 1-1, en donde se puede observar la dependencia del campo crítico  $H_c$  como función de la temperatura.

### 1.1.2. Superconductores tipo II

Los superconductores tipo II se caracterizan por tener dos campos críticos. Para campos magnéticos externos menores que el campo crítico bajo  $H_{c1}$  el campo es expulsado de la muestra. El segundo campo crítico se denomina campo crítico alto  $H_{c2}$ , para valores mayores a este se destruye el estado superconductor. Para campos aplicados entre  $H_{c1}$  y  $H_{c2}$  el campo penetra en el superconductor en forma de cuantos de flujo magnético, este estado se denomina como estado mixto. Los compuestos, aleaciones, metales de transición y cerámicas forman parte de este grupo de superconductores. Los campos críticos  $H_{c1}$  y  $H_{c2}$  dependen de la temperatura. Tienen su valor máximo a  $T = 0$  K y su valor se hace cero en  $T_c$ . La Figura 1-2 muestra la variación de  $H_{c1}$  y  $H_{c2}$  con respecto a la temperatura para la aleación In-Bi.

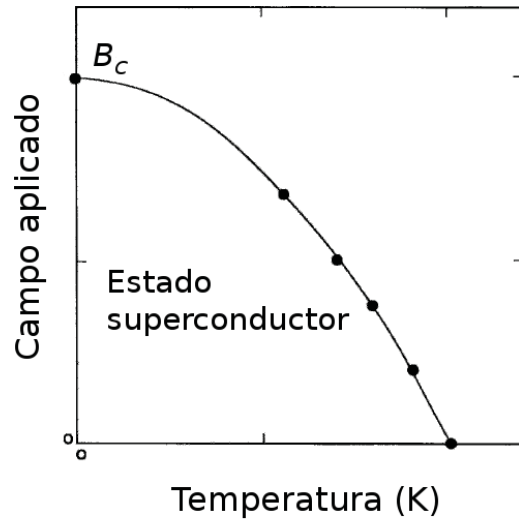


Figura 1-1: Diagrama de fase de un superconductor tipo I.

### 1.1.3. Campo límite de Pauli

Es conocido que al aplicar un campo magnético,  $\mathbf{B}$ , a un material se produce un efecto sobre los estados energéticos de los electrones. En particular en los superconductores tiene efecto sobre el espín asociado a los pares de Cooper. Al aplicar un campo magnético se produce el efecto Zeeman, el cual rompe la degeneración del espín. La energía asociada a un electrón en un campo magnético es

$$E = g\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} \quad (1-3)$$

$$E_{\pm} = \pm \frac{1}{2} g\mu_B B \quad (1-4)$$

en donde  $\boldsymbol{\mu} = g\mu_B \mathbf{S}$  es el momento magnético del espín,  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr,  $g=2.0023$  es el factor de Landé asociado al espín y  $S = \pm \frac{1}{2}$  es el espín del electrón. Mientras que la relación lineal entre la inducción magnética  $\mathbf{B}$  y la intensidad de campo

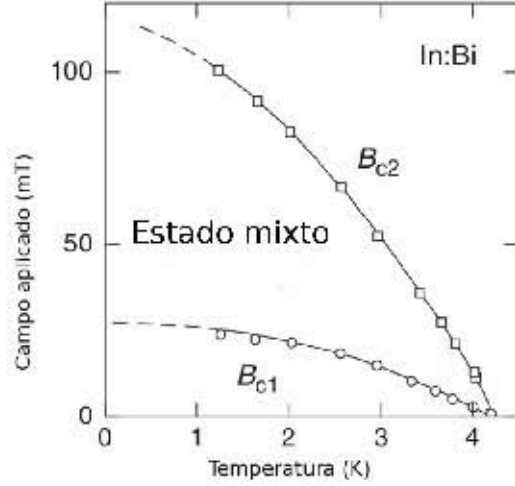


Figura 1-2: Diagrama de fase de un superconductor tipo II.

magnético,  $\mathbf{H}$ , está dada por

$$\mathbf{B} = \mu\mathbf{H} \quad (1-5)$$

donde  $\mu$  es la constante de permeabilidad. El desdoblamiento Zeeman de la energía (Figura 1-3) está dado por

$$E_+ - E_- = 2\mu_B B \quad (1-6)$$

Si esta diferencia de energía es comparable con la energía de la brecha superconductora,  $2\Delta(0)$ , entonces el campo será lo suficientemente fuerte para romper los pares de Cooper y por lo tanto destruir la superconductividad. Esto implica una relación entre la energía magnética con la energía de la brecha superconductora. El campo magnético que produce este rompimiento es el campo límite de Pauli,  $\mu_0 H^{Pauli}$ , aunque también recibe el nombre de límite paramagnético de Clogston-Chandrasekhar [9, 10] y se expresa como

$$\mu_0 H^{Pauli} = \frac{2\Delta(0)}{\mu_B \sqrt{2}} \quad (1-7)$$

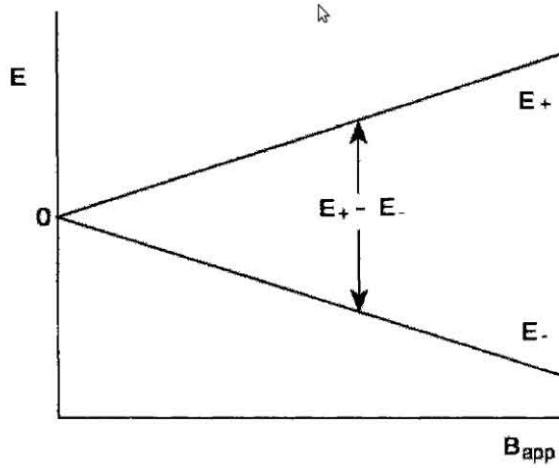


Figura 1-3: Desdoblamiento Zeeman de la energía  $E_+ - E_-$  dando como resultado un rompimiento de los pares de Cooper cuando esta energía es comparable con la energía de la brecha superconductora,  $2\Delta(0)$ .

donde  $\mu_0$  es la constante de permeabilidad del vacío. Si se considera que la energía de la brecha superconductora obtenida a partir de BCS es  $3.5k_B T_c$ , donde  $T_c$  es la temperatura crítica, el campo límite de Pauli tiene el siguiente valor

$$\mu_0 H_{BCS}^{Pauli} = 1.83T_c. \quad (1-8)$$

El comportamiento que presenta un superconductor al ser sometido a un campo magnético ha sido estudiado prácticamente desde el descubrimiento de la superconductividad. N. R. Werthamer y E. Helfand desarrollaron un modelo para obtener una expresión para el  $H_{c2}$  a partir de las ecuaciones de Gork'ov. En un principio desarrollaron un modelo donde se considera que el campo magnético interactúa sólo con el movimiento orbital de los electrones y no considera los efectos debidos al espín del electrón. Este primer modelo es válido para superconductores que presentan campos críticos menores que 5 T (50 kG) [11]. Sin embargo se sabe que la energía de Zeeman contribuye para determinar el campo crítico alto,  $H_{c2}$ , en materiales donde  $H_{c2}$  es cercano o mayor a 5 T (50 kG).

Además el efecto de la energía de Zeeman en la superconductividad es sensible a cualquier dispersión espín-órbita de las impurezas. Tomando en cuenta que el paramagnetismo de Pauli y el comportamiento espín-órbita juegan un papel importante en la determinación del  $H_{c2}$ , el modelo se replantea considerando estos efectos. Se obtiene una expresión para determinar el campo crítico alto  $H_{c2}$  el cual es válido para superconductores que presenten campos críticos mayores o cercanos a 5 T, la ecuación que obtienen para el campo crítico alto a  $T = 0$  K está dada por la siguiente expresión [12]

$$\mu_0 H_{c2}(0) = -0.693 \mu_0 (dH_{c2}/dT)_{T=T_c} T_c \quad (1-9)$$

la cual es llamada la ecuación WHH, donde  $T_c$  es la temperatura crítica.

En los superconductores no centro simétricos la comparación del campo crítico alto,  $\mu_0 H_{c2}$ , con el campo límite de Pauli,  $\mu_0 H^{Pauli}$ , es un criterio importante para determinar si existe una componente de espín triplete en los pares de Cooper. Si el campo crítico alto es mayor que el campo límite de Pauli, este comportamiento sugiere que los espines de algunos pares de Cooper se arreglan en un estado de triplete, probablemente debido a la ausencia de la inversión de simetría [13, 14].

## 1.2. Teoría de la superconductividad

La superconductividad se descubrió en Leiden en 1911 por H. Kamerlingh Onnes mientras estudiaba la resistividad en metales puros a bajas temperaturas. Encontró que para una muestra de Hg la resistividad cae abruptamente por debajo de cierta temperatura crítica,  $T_c = 4.2$  K.

Dos décadas más tarde Meissner y Ochsenfeld descubren la segunda característica que presentan los superconductores, el diamagnetismo perfecto, es decir la expulsión total del campo magnético, llamado actualmente efecto Meissner [15]. Sin embargo aún para un superconductor ideal, los hermanos London en 1935 mostraron en un análisis detallado que el campo no es expulsado en su totalidad sino que logra penetrar una delgada capa



de alrededor de  $10^{-6}$ cm.

Posteriormente se desarrollaron teorías macroscópicas y fenomenológicas, en 1950 Ginzburg y Landau describen la superconductividad en términos de un parámetro de orden. En ese mismo año Fröhlich propuso que la interacción electrón fonón es un ingrediente importante en la superconductividad [16]. Su hipótesis de que existe un mecanismo de apareamiento, generado por la interacción electrón fonón fue confirmada con experimentos en donde se mostró que la temperatura crítica varía con la masa isotópica.

No fue sino hasta 1957 cuando se desarrolló la primer teoría microscópica por Bardeen, Cooper y Schrieffer [17]. La importancia de esta teoría es que logra predecir las propiedades de algunos superconductores como la temperatura de transición al estado superconductor ( $T_c$ ) y la brecha prohibida del estado superconductor ( $2\Delta(0)$ ).

### 1.3. Teoría de Ginzburg–Landau

La teoría de Ginzburg–Landau es una teoría fenomenológica, basada principalmente en características observadas de la superconductividad, por lo tanto es muy general y no se basa en un modelo microscópico. No fue aceptada fuera de la Unión Soviética hasta que en 1959 Gork'ov demostró que se puede derivar de la teoría BCS. Esto hace que sea posible fijar los parámetros utilizados en esta teoría en términos microscópicos.

La teoría de Ginzburg-Landau fue desarrollada a partir de la teoría de las transiciones de fases, formulada por Landau [18], en donde se considera que en fenómenos en donde se lleva a cabo una transición de fases está involucrado un proceso de ordenamiento y se puede definir un parámetro de orden, el cual tiene un valor en el estado ordenado y otro valor en el estado desordenado. En un material ferromagnético el parámetro de orden es la magnetización. En un material superconductor el parámetro de orden está dado por la densidad de los electrones superconductores.

Se puede mostrar por medio de argumentos termodinámicos que cuando ocurre una transición de fase las funciones de energía libre son las mismas en ambas fases a la

temperatura de la transición [19]. Sin embargo, en una transición de primer orden, la primera derivada de la energía libre, por ejemplo la entropía  $S = (\partial G/\partial P)_P$  o el volumen  $V = (\partial G/\partial P)_T$  son diferentes en las dos fases y son discontinuas a través de la transición. En una transición de segundo orden la primera derivada de la energía libre es continua, pero las derivadas de mayor orden, como el calor específico o la compresibilidad son discontinuas o en algunos casos divergen.

Las consideraciones que tomó Ginzburg y Landau para desarrollar su teoría con un enfoque fenomenológico, fue el describir a la superconductividad en términos de un parámetro de orden complejo  $\phi(r)$ , el cual está asociado a la densidad de los superelectrones,  $n_s^*$ .

$$n_s^* = |\phi(r)|^2, \quad (1-10)$$

el parámetro de orden se puede escribir en forma de una función de onda con módulo  $|\phi(r)|$  y fase  $\theta$  dada por la expresión

$$\phi(r) = |\phi(r)|e^{i\theta}. \quad (1-11)$$

El parámetro  $\phi$  es cero por encima de la  $T_c$  y aumenta al disminuir la temperatura por debajo de  $T_c$ .

Se asume que en el estado superconductor la corriente es transportada por los superelectrones de masa  $m^*$ , carga  $e^*$  y densidad  $n_s^*$ . Los factores de corrección debido al apareamiento electrón–electrón están dados por

$$m^* = 2m \quad (1-12)$$

$$e^* = 2e \quad (1-13)$$

$$n_s^* = \frac{1}{2}n_s. \quad (1-14)$$

Ginzburg y Landau plantearon la energía libre de Gibbs en términos del parámetro de

orden

$$G = G_n + \frac{1}{V} \int d^3r \left[ \frac{1}{2m^*} (-i\hbar \nabla + e^* \mathbf{A} \phi^*) \cdot (i\hbar \nabla + e^* \mathbf{A} \phi^*) + \frac{1}{\mu_0} B^2(r) \right. \\ \left. - \mu_0 \mathbf{H}(\mathbf{r}) \mathbf{M}(\mathbf{r}) + a \phi \phi^* + \frac{1}{2} b (\phi \phi^*)^2 + \dots \right] \quad (1-15)$$

donde  $G_n$  es la densidad de la energía libre de Gibbs en el estado normal,  $\mathbf{A}$  es el vector potencial,  $\mathbf{B}$  es la inducción magnética o también llamado el vector de campo magnético,  $\mathbf{M}$  es la magnetización de la muestra,  $a$  y  $b$  son funciones de la temperatura, las cuales cerca de la  $T_c$  se expresan como;

$$a(T) \approx a_0 \left[ \frac{T}{T_c} - 1 \right] \quad (1-16)$$

$$b(T) \approx b_0 . \quad (1-17)$$

La energía libre se minimiza con respecto a  $\phi$  y  $\mathbf{A}$ . Minimizando la energía con respecto del parámetro de orden se obtiene la primera ecuación de G-L. Empleando la norma de London  $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ , la primera ecuación de G–L se puede expandir de la siguiente manera

$$\frac{1}{2m^*} (\hbar^2 \nabla^2 \phi - 2i\hbar e^* \mathbf{A} \cdot \nabla \phi - e^{*2} \mathbf{A}^2 \phi) - a \phi - b |\phi|^2 \phi = 0. \quad (1-18)$$

La segunda ecuación de G–L se obtiene al minimizar la energía libre con respecto a la variación del campo magnético. Si se emplea la ley de Ampere  $\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J}$ , en donde  $\mathbf{J}$  es la densidad de corriente, se obtiene la segunda ecuación de G-L en términos de la densidad de corriente

$$\mu_0 \mathbf{J} = -\frac{i\hbar e^*}{2m^*} (\phi^* \nabla \phi - \nabla \phi^* \phi) - \frac{e^{*2}}{m^* \mathbf{A}} |\phi|^2 . \quad (1-19)$$

La teoría de G-L permite obtener dos ecuaciones diferenciales acopladas, las cuales involucran un parámetro de orden y el vector potencial. Estas ecuaciones se pueden resolver para determinar las propiedades del estado superconductor. Cuando se escriben en forma

normalizada aparecen tres nuevos parámetros: la longitud de coherencia  $\xi$ , la longitud de penetración  $\lambda$  y el cuanto de flujo magnético  $\Phi_0$ . La longitud de coherencia se define como

$$\xi = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m^*|a|}} \quad (1-20)$$

la cual es una de las dos longitudes características que se obtiene a partir de la teoría de G–L y tiene que ver con el cambio en el parámetro de orden dentro de un superconductor. La longitud de penetración está dada por

$$\lambda = \sqrt{\frac{m^*b}{4\mu_0e^2|a|}} \quad (1-21)$$

y es una medida de la profundidad de penetración del campo magnético o en la frontera de un superconductor. La razón de estas dos constantes es un parámetro que determina si el material es tipo I ó tipo II

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} . \quad (1-22)$$

Para un material tipo I se tiene que  $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$  mientras que en un material tipo II  $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$ . El campo crítico alto a  $T = 0$  K,  $H_{c2}(0)$ , de un superconductor tipo II se puede calcular a través de las ecuaciones de G–L, de donde se obtiene

$$H_{c2}(0) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2} \quad (1-23)$$

en donde  $\Phi_0$  es el cuanto de flujo y se expresa como

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.088 \times 10^{-15} \text{ Tm}^2. \quad (1-24)$$

Existen otras maneras de estimar el campo crítico alto, una de ellas es a partir de la formula empírica

$$\mu_0 H_{c2}(T)^{G-L} = \mu_0 H_{c2}(0) \frac{(1-t^2)}{(1+t^2)} \quad (1-25)$$

donde  $t \equiv T/T_c$ ,  $T_c$  es la temperatura crítica de transición al estado superconductor.

## 1.4. Teoría BCS

En 1956, Cooper mostró que el estado base de un gas de electrones se vuelve inestable si existe una interacción atractiva entre un par de electrones.

El problema inicial que Cooper plantea es el siguiente: si se tienen dos electrones, los cuales se dejan caer en el mar de Fermi, estos permanecen en la superficie de Fermi debido a que los estados energéticos con momento  $k < k_F$  están ocupados. Sin embargo si existe una interacción atractiva entre los dos electrones, el sistema pasa a un estado de menor energía.

Es difícil imaginar que pueda existir una interacción atractiva entre dos electrones debido a la repulsión Coulombiana. Sin embargo el descubrimiento del efecto isotópico en 1950 permitió entender esta interacción. Fröhlich descubrió que la temperatura de transición es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa de los átomos y por lo tanto proporcional a la frecuencia de Debye. Al cambiar la masa cambian los modos fonónicos, este hecho predice que los fonones juegan un papel muy importante en la superconductividad.

A  $T = 0$  K se considera que todos los estados por debajo del nivel de Fermi están ocupados, la interacción atractiva entre electrones ocurre por medio de un fonón virtual. Sin embargo sólo los electrones que se encuentran en los estados situados en un cascarón esférico de ancho  $2\hbar\omega_D$ , el cual se encuentra centrado en la energía de Fermi,  $E_F$ , tienen un proceso de intercambio de fonones, donde  $\omega_D$  es la frecuencia de Debye y  $\hbar$  es la constante de Planck. Un electrón que es dispersado emite un fonón virtual con un vector de onda  $\mathbf{q}$  que es absorbido por otro electrón. En este proceso el momento total del electrón y del fonón se conserva

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}'_1 + \mathbf{k}'_2 \quad (1-26)$$

donde  $\mathbf{k}_1$  y  $\mathbf{k}_2$  son los momentos de los electrones antes de la interacción y  $\mathbf{k}'_1$  y  $\mathbf{k}'_2$  corresponden a los momentos después de la interacción. Los electrones atraídos deben

tener espín opuesto,  $(\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow)$  formando un singulete.

Un par de Cooper se describe por medio de una función de onda,  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , donde se ocupa la superposición de dos ondas planas con los vectores de onda  $\mathbf{k}_1$  y  $\mathbf{k}_2$

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{V} e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1} e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_2} \quad (1-27)$$

donde  $V$  es el volumen en el espacio  $\mathbf{k}$ . Debido a que los dos electrones están siendo dispersados constantemente en nuevos estados con diferentes vectores de onda  $\mathbf{k}$  se reescribe la función de onda de un par de Cooper como

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} A_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (1-28)$$

donde  $A_{\mathbf{k}}$  son los coeficientes de expansión y se considera que su valor es cero para todos los niveles por debajo del nivel de Fermi. Cooper propone una ecuación de Schrödinger para calcular el eigenvalor de la energía,  $E$ , de un par de Cooper de la forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m} [(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (E + 2E_F) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (1-29)$$

ocupando la Ecuación 1-28 e integrando sobre el volumen  $V$  se resuelve la ecuación de Schrödinger para el estado base  $K = 0$

$$[2(\epsilon_k - E_F) - E] A_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} A_{\mathbf{k}'} = 0 \quad (1-30)$$

donde  $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$  representan los elementos de matriz asociados a  $\mathbf{k}$ . Sólo los electrones que al ser dispersados tienen energías menores a  $\hbar\omega_D + E_F$  presentan un valor negativo y constante. Por lo tanto el potencial asociado al gas de Fermi es negativo para una interacción atractiva

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \begin{cases} -V_0 & 0 \leq \epsilon_{\mathbf{k}} - E_F \leq \hbar\omega_D \\ & 0 \leq \epsilon_{\mathbf{k}'} - E_F \leq \hbar\omega_D \\ 0 & \text{En otro caso} \end{cases} \quad (1-31)$$

con esta simplificación la Ecuación 1-30 se puede escribir de la siguiente manera

$$[2(\epsilon_k - E_F) - E]A_{\mathbf{k}} = -V_0\mathbf{k}\Theta(\hbar\omega_D - E_F - \epsilon_k) \quad (1-32)$$

$\Theta(x)$  es una función escalón y  $\mathbf{k}$  es una constante que depende de  $A_{\mathbf{k}}$ , al resolver 1-30 para esta constante se obtiene una relación en donde el par de Cooper involucra un momento en una región por encima de la superficie de Fermi, al resolver para  $\mathbf{k} \neq 0$  se obtiene una ecuación implícita para el eigenvalor de  $E$  de un par de Cooper. La cual al expresar en términos de la densidad de estados en el nivel de Fermi,  $N(E_F)$ , está dada por

$$E = -2\hbar\omega_D \exp\left(-\frac{2}{V_0 N(E_F)}\right). \quad (1-33)$$



### 1.4.1. BCS en el estado base

Una descripción teórica del estado base es más laboriosa matemáticamente hablando que el tratamiento de un solo par. Un análisis detallado de la teoría BCS en el estado base permite obtener una expresión para la brecha prohibida del estado superconductor a  $T=0$  K y se expresa como

$$\Delta(0) = 2\hbar\omega_D \exp\left[-\frac{1}{V_0 N(E_F)}\right] \quad (1-34)$$

donde  $\omega_D$  es la frecuencia de Debye,  $V_0$  es el potencial de interacción entre los electrones y  $N(E_F)$  es la densidad de estados en el nivel de Fermi ( $E_F$ ). La segunda expresión importante de la teoría BCS relaciona la  $T_c$  con la  $N(E_F)$  en el límite de acoplamiento débil  $V_0 N(E_F) \ll 1$

$$T_c = 1.14\theta_D \exp\left[-\frac{1}{V_0 N(E_F)}\right] \quad (1-35)$$

en donde se puede observar que existe una relación entre la temperatura crítica,  $T_c$  y la temperatura de Debye,  $\theta_D$ . A partir de la razón de la Ecuación 1-34 y 1-35, se obtiene un resultado importante;

$$\frac{2\Delta(0)}{k_B T_c} = 3.52 \quad (1-36)$$

que relaciona la energía de la brecha,  $2\Delta(0)$ , con la temperatura de transición,  $T_c$ . Esta constante permite determinar la intensidad del acoplamiento electrón–electrón;

$$\frac{2\Delta(0)}{k_B T_c} = \begin{cases} \approx 3.52 & \text{Acoplamiento débil} \\ \geq 4 & \text{Acoplamiento fuerte.} \end{cases} \quad (1-37)$$

La brecha prohibida superconductor depende de la temperatura, el valor a  $T = 0$  K permanece prácticamente constante hasta  $\frac{1}{2}T_c$ , a temperaturas mayores decrece rápidamente y se vuelve cero a  $T_c$ . Por lo tanto para temperaturas menores que  $\frac{1}{2}T_c$  la energía necesaria para romper un par de Cooper es aproximadamente  $2\Delta(0)$  y el número de pares rotos es proporcional a  $\exp(-2\Delta(0)/k_B T_c)$ , lo cual lleva a una relación entre la

temperatura y el calor específico a bajas temperaturas. La teoría BCS predice que el calor específico electrónico está dada por

$$C_e = \gamma T_c \exp(-\Delta(0)/k_B T) \quad (1-38)$$

donde  $\gamma$  es la constante de Sommerfeld. Además la diferencia del calor específico electrónico en la transición al estado superconductor en  $T_c$  es una constante, expresada como

$$\Delta C / \gamma T_c = 1.43 \quad (1-39)$$

Esta razón suele usarse como un indicador de la fuerza de la interacción electrónica, considerándose débil para valores cercanos a 1.43, valores alrededor de 2 se consideran para una interacción moderada [20].

Eliahsberg propone una teoría en donde considera que la interacción electrón–fonón es intensa. Propone que dicha interacción es una constante que depende de la densidad de estados fonónicos, y de la intensidad del acoplamiento electrón–fonón (e–f). La constante del acoplamiento electrón–fonón se expresa como;

$$\lambda_{e-f} = 2 \int_0^\infty \frac{\alpha^2(\omega) D_f(\omega)}{\omega} d\omega \quad (1-40)$$

donde  $D_f(\omega)$  es la densidad de estados fonónicos y  $\alpha^2(\omega)$  es la intensidad de acoplamiento electrón–fonón. Además del acoplamiento electrón–fonón, existe una interacción repulsiva coulombiana dada por  $\mu_c^*$  el cual es un parámetro adimensional. La interacción electrón–electrón depende de la constante de acoplamiento electrón–fonón y de la interacción repulsiva coulombiana y se relacionan al producto de  $V_0 N(E_F)$  a través de

$$V_0 N(E_F) \rightarrow \lambda_{e-f} - \mu_c^*, \quad (1-41)$$

sustituyendo este resultado en la Ecuación 1-35 se obtiene que la temperatura de transi-

ción está dada por

$$T_c = 1.14\theta_D \exp\left(\frac{1}{\lambda_{e-f} - \mu_c^*}\right). \quad (1-42)$$

Se han calculado otras expresiones para la  $T_c$ . Mc. Millan [21] propone una fórmula empírica que expresa la  $T_c$  en términos de  $\theta_D$ ,  $\lambda_{e-f}$  y  $\mu_c^*$ ;

$$T_c = \frac{\theta_D}{1.45} \exp\left[-\frac{1.04(1 + \lambda_{e-f})}{\lambda_{e-f} - \mu_c^*(1 + 0.62\lambda_{e-f})}\right], \quad (1-43)$$

en donde el valor de  $\lambda_{e-f}$  da información sobre la intensidad de interacción electrón–fonón según las siguientes condiciones

$$\lambda_{e-f} \begin{cases} \ll 1 & \text{Acoplamiento débil} \\ \sim 1 & \text{Acoplamiento intermedio} \\ \gg 1 & \text{Acoplamiento fuerte.} \end{cases} \quad (1-44)$$

Una característica importante en el estado superconductor es la brecha superconductora,  $2\Delta(0)$ . Desde el punto de vista termodinámico este parámetro se puede deducir a partir de la energía de condensación [22, 23], la cual está dada por

$$\Delta U(0) = -\frac{\gamma T_c^2}{2} + \int_0^{T_c} C_{el}(T)dT \quad (1-45)$$

en donde  $\gamma$  es la constante de Sommerfeld,  $C_{el}$  es la contribución electrónica al calor específico.  $\gamma$  se puede expresar en términos de la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi,  $N(E_F)$ , como;

$$\gamma = \frac{2\pi^2}{3} N(E_F) k_B^2. \quad (1-46)$$

La energía de condensación en el estado base,  $T = 0$  K, está relacionada con la la brecha superconductora,  $2\Delta(0)$ , y la densidad de estados,  $N(E_F)$ , a través de

$$\Delta U(0) = \frac{1}{2} N(E_F) \Delta^2(0). \quad (1-47)$$

### 1.4.2. Calor específico

El calor específico de una sustancia se define como la cantidad de calor requerida para elevar la temperatura de una unidad de masa de la sustancia en un grado. Uno de los primeros resultados obtenidos experimentalmente del calor específico de los sólidos fue realizado en 1819 por los científicos franceses P. Dulong y A. Petit, donde enuncian que la capacidad calorífica de todos los sólidos a temperaturas suficientemente altas es una magnitud constante, independiente de la temperatura, con un valor aproximado a  $25 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ . Su justificación teórica fue expuesta por Boltzmann en 1871, y en 1907 Einstein muestra porque fallaba a bajas temperaturas. El resultado obtenido por Dulong y Petit se puede explicar con ayuda de la ley de la equipartición de la energía. Cada grado de libertad de un sistema contribuye con una energía igual a  $k_B T/2$ , donde  $k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J/K}$  es la constante de Boltzmann. Este resultado se puede extender para los sistemas de partículas si las fuerzas de interacción son armónicas. Es decir, si consideramos que en un sólido los átomos están acomodados en la red y se mantienen en su sitio por medio de fuerzas interatómicas que actúan sobre ellos. Podemos representar a los átomos como esferas con masa conectadas entre sí por medio de resortes. Los átomos vibran en sus posiciones bajo la influencia de fuerzas que actúan sobre ellos, si su amplitud de oscilación es pequeña, los átomos se pueden considerar como osciladores armónicos. Un oscilador, en tres dimensiones tiene seis grados de libertad, por el teorema de la equipartición de la energía su energía interna es  $3k_B T$ . Sin embargo, para muchos compuestos el valor de la capacidad calorífica es menor que el resultado predicho por este teorema. Experimentos realizados a temperatura ambiente han demostrado que el calor específico de algunos compuestos incrementa hasta  $3R$ , donde  $R$  es la constante de los gases con un valor de  $8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$  o  $1.987 \text{ cal/K}\cdot\text{mol}$ . Por otro lado, cuando se comenzaron a realizar experimentos a bajas temperaturas, se descubrió que el calor específico de todos los materiales disminuye al disminuir la temperatura.

### Modelo de Einstein

El modelo de Einstein considera que todos los átomos vibran independientemente unos de otros con la misma frecuencia. Para los casos límites, es decir para bajas y altas temperaturas respectivamente se tiene que

$$C_v = 3rR \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \exp\left(-\frac{\theta_E}{T}\right) + \dots \quad (T \ll \theta_E) \quad (1-48)$$

$$C_v = 3rR \left[1 - \frac{1}{12}\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 + \dots\right] \quad (T \gg \theta_E) \quad (1-49)$$

donde  $r$  es el número de átomos por molécula,  $R$  es la constante de los gases,  $\theta_E$  es la temperatura de Einstein la cual es un factor de escala y está relacionada con la compresibilidad y la densidad del sólido. Para altas temperaturas el modelo de Einstein concuerda con el resultado clásico obtenido por Dulong y Petit además de que predice un comportamiento exponencial hacia cero a medida que la temperatura tiende a cero. El éxito en este modelo radica en que para muchos materiales  $\theta_E \sim 200\text{K}$ .

Cuando esta teoría se publicó todavía no era posible comprobar experimentalmente el resultado obtenido a bajas temperaturas, además de que muchos investigadores, incluyendo Einstein, aceptaron que este modelo era muy simple, si se considera que para un sistema fuertemente acoplado los átomos no pueden vibrar a la misma frecuencia, sin embargo, despertó el interés en el estudio del calor específico en sólidos y gases a bajas temperaturas, además de la formulación de modelos más realistas, incluyendo el modelo de Debye, el modelo de Born y Von Kármán, entre otros.

### Modelo de Debye

En el modelo de Debye los átomos en un cristal no vibran independientemente unos de otros, por lo tanto es más conveniente trabajar con los modos normales de vibración del sistema que con el movimiento vibratorio de un solo átomo.

A bajas temperaturas sólo los modos de vibración de la red con bajas frecuencias

son excitados. En un sólido la longitud de onda de dichos modos es mayor que la distancia interatómica. En este límite el sólido se comporta como un continuo. Por lo tanto Debye considera un sólido continuo, elástico e isotrópico para obtener una distribución de frecuencias,  $D(\omega)$ , las cuales resultan de la propagación de las ondas acústicas con longitudes de onda permitidas.

La aproximación que realizó fue clásica, donde toma la velocidad del sonido como una constante. La relación de dispersión se escribe como

$$\omega = ck \tag{1-50}$$

la cual relaciona la frecuencia angular,  $\omega$ , de una onda armónica con vector de onda  $k$  y la velocidad de la onda,  $c$ . Donde encuentra que la densidad de los modos fonónicos está dada por la siguiente relación

$$D(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3} \tag{1-51}$$

donde  $V$  es el volumen del sólido. La temperatura característica correspondiente a la frecuencia de Debye,  $\omega_D$ , está dada por

$$\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} \tag{1-52}$$

llamada temperatura de Debye,  $\theta_D$ , esta temperatura separa la región a bajas temperaturas donde las vibraciones atómicas se realizan de manera colectiva, de la región clásica, en donde los átomos vibran de manera independiente. A temperaturas  $T \ll \theta_D$ , el calor específico está dado por

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5} (RN/\theta_D^3) T^3 = \beta T^3 \tag{1-53}$$

a esta ecuación se le conoce como la “Ley  $T^3$ ” de Debye, la cual concuerda con los datos experimentales de varias sustancias. Experimentalmente se puede determinar el

parámetro  $\beta$  mediante el cual se determina la  $\theta_D$  a través de la ecuación

$$\beta = \left( \frac{1943.7N}{\theta_D^3} \right) \text{ J/molK}^4 \quad (1-54)$$

donde N es el número de átomos por fórmula.

## Capítulo 2

# Antecedentes del compuesto

## $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$

El método de preparación y aspectos estructurales del  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  fueron reportados por primera vez en 1997 [24], mientras que la superconductividad en este compuesto fue descubierta en el año 2004 por Togano et al. [25], con una temperatura de transición al estado superconductor de 8 K. El  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  cristaliza en una estructura cúbica tipo antiperovskita, es no centrosimétrico, su grupo espacial es  $P4_332$  (notación Herman Mauguin, donde  $P$  indica que es una red de Bravais cúbica,  $4_3$  indica un eje helicoidal y 3, 2 corresponden a operaciones de rotación de  $120^\circ$  y  $180^\circ$  respectivamente) y tiene un parámetro de red de 6.755 Å. La unidad básica de este compuesto son octaedros irregulares formados por  $\text{Pd}_6\text{B}$ , los cuales están unidos en un vértice con un átomo de Pd común. En el centro del octaedro se encuentra un átomo de B, formando una red tridimensional (ver Fig. 2-1). En los octaedros se observan cuatro distancias Pd–Pd diferentes; dos de 2.78 Å, una de 2.95 Å y una más grande de 3.52 Å. Mientras que la distancia entre los átomos de B y Pd es de 2.131 Å [26]. Cada átomo de Li tiene tres átomos vecinos de Li, separados por una distancia de 2.55 Å, esta distancia es más pequeña que la distancia Li–Li en el Li metálico que es de 3.05 Å, debido a esto se asume que hay una transferencia completa de electrones de Li al arreglo Pd-B. Debido a la naturaleza altamente irregular de los



## 2. Antecedentes del compuesto $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$

---

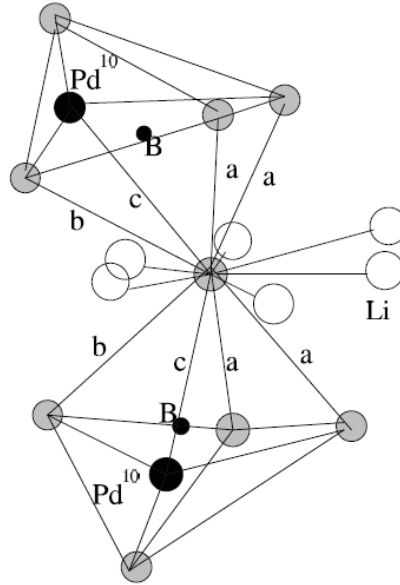


Figura 2-1: Dos octaedros de  $\text{Pd}_6\text{B}$  unidos en el vértice por un átomo de Pd. Se observa que el enlace c es mayor que los enlaces a y b. Los átomos de Pd que no intervienen en la conducción electrónica se muestran como los círculos negros. Los átomos de B corresponden a los círculos negros más pequeños y los átomos de Li se representan como círculos blancos [26].

octaedros  $\text{Pd}_6\text{B}$  un átomo de Pd por octaedro permanece red con su configuración  $4d^{10}$ , lo que se refleja como una contribución de un 20% de huecos a la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi [26].

Las posiciones atómicas reportadas para el compuesto  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  son, para el átomo de Li  $(x, x, x)$  con  $x=0.3072$  (con Multiplicidad Wyckoff 8c), el Pd está en la posición  $(1\backslash 8, y, 1\backslash 4 - y)$  con  $y=0.3079$  (Multiplicidad Wyckoff 12d) y el B está en la posición especial  $(7\backslash 8, 3\backslash 8, 1\backslash 8)$  (Multiplicidad Wyckoff 4b).

La estructura cristalina de la gran mayoría de de los compuestos superconductores cuenta con un centro de inversión, sin embargo, existen compuestos superconductores que carecen de un centro de inversión, lo cual resulta en un acoplamiento espín-órbita antisimétrico (ASOC) que conlleva a una mezcla de estados de espín tipo singulete y triplete. En el  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ , a pesar de que carece de un centro de inversión en su estructura, su estado de espín es tipo singulete [26].

## 2. Antecedentes del compuesto $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$

---

Con el fin de entender más a fondo el comportamiento físico del  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  se han realizado sustituciones del Pd por Ni y Pt, elementos isovalentes. Para el sistema  $\text{Li}_2(\text{Pd}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{B}$  la temperatura crítica,  $T_c$ , decrece monótonicamente de 8.2 K a 6.7 K al aumentar el contenido de Níquel hasta  $x=0.2$ . Mientras que en el  $\text{Li}_2(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_3\text{B}$  la  $T_c$  decrece hasta 2.2 K para una concentración de  $x=1.0$ .

Se ha reportado que el compuesto  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  presenta efectos de correlación electrónica [26]. Sin embargo a partir de estudios de fotoemisión de rayos X [27] y cálculo de bandas [28], se concluye que este compuesto es mediado en su mayoría por fonones y no presenta efectos de correlación electrónica.

Debido a que el compuesto  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  tiene una  $T_c$  de 8 K mientras que el compuesto  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  es superconductor hasta los 2.2 K, se han realizado cálculos de la estructura electrónica de estos compuestos para obtener información y diferencias entre las bandas que cruzan el nivel de Fermi, la densidad de estados en el nivel de Fermi  $N(E_F)$  y las contribuciones de los diferentes orbitales [29–31].

En el compuesto  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  son cuatro las bandas que cruzan el nivel de Fermi. La densidad de estados alrededor del nivel de Fermi es debida principalmente a los átomos de Pd y la mayor contribución de estos proviene de los orbitales  $d$ . Los átomos de Pd contribuyen con 3.755 estados  $\text{eV}^{-1}$  por celda, los átomos de B contribuyen con 1.077 estados  $\text{eV}^{-1}$  por celda y los átomos de Li con 0.382 estados  $\text{eV}^{-1}$  por celda. Los orbitales  $s$ ,  $p$  y  $d$  del átomo del Pd contribuyen con 0.2208, 0.3744 y 3.1404 estados  $\text{eV}^{-1}$  por celda respectivamente. Mientras que los orbitales  $p$  del átomo de B contribuyen con 0.9860 estados  $\text{eV}^{-1}$  por celda. La máxima contribución a los estados  $d$  del Pd proviene de los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  [29]. La densidad de estados en el nivel de Fermi reportada por K.-W.Lee et al. es de 2.24 estados  $\text{eV}^{-1}$  por fórmula unitaria de  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  (Figura 2-2).

Para el compuesto  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  son cuatro las bandas que cruzan el nivel de Fermi. En este caso la densidad de estados alrededor del nivel de Fermi es debida principalmente a los átomos de Pt. Los átomos de Pt contribuyen con 4.466 estados  $\text{eV}^{-1}$  por celda, los átomos de B contribuyen con 1.203 estados  $\text{eV}^{-1}$  por celda y los átomos de Li con 0.243

## 2. Antecedentes del compuesto $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$

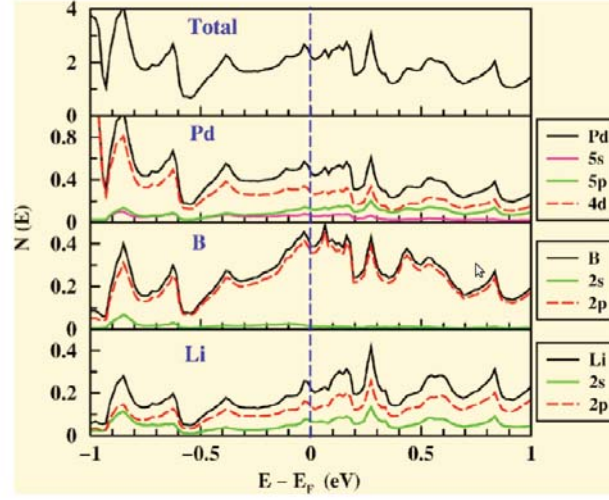


Figura 2-2: Densidad de estados electrónicos, parcial y total del compuesto  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  la cual está dada en estados  $\text{eV}^{-1}$  por fórmula unitaria. Los átomos del Pd contribuyen a la  $N(E_F)$  con un 60 %, los átomos de Li y B con un 20 % cada uno [30].

estados  $\text{eV}^{-1}$  por celda. Los orbitales  $s$ ,  $p$  y  $d$  del átomo de Pt contribuyen con 0.2256, 0.3132 y 3.8604 estados  $\text{eV}^{-1}$  por celda respectivamente [29].

A partir de estudios realizados de calor específico en el compuesto  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  se obtienen los parámetros correspondientes al estado normal, el coeficiente de Sommerfeld,  $\gamma$ , la densidad de estados en el nivel de Fermi,  $N(E_F)$ , el coeficiente del término cúbico de la temperatura,  $\beta$ , la temperatura de Debye  $\theta_D$  y los parámetros correspondientes al estado superconductor, la temperatura crítica,  $T_c$  y el cambio del calor específico dividido entre  $\gamma T_c$ ,  $\Delta C/\gamma T_c$ , los cuales se presentan en la Tabla 2-1. La  $N(E_F)$  obtenida a partir del coeficiente de Sommerfeld,  $0.91 \text{ eV}^{-1}$ , es menor a los valores reportados de cálculos teóricos (1.3 y  $2.24 \text{ eV}^{-1}$  por fórmula unitaria) [29, 30].

El calor específico electrónico por debajo de la  $T_c$  presenta un comportamiento exponencial dado por  $C_e = 22\gamma T_c \exp(-2.1T_c/T) \text{ J/mol K}$ , lo cual implica un comportamiento tipo BCS. Mediante la ecuación de McMillan (Ec. 1-43), la temperatura crítica y la temperatura de Debye,  $\theta_D$ , se determina el coeficiente de acoplamiento electrón fonón

## 2. Antecedentes del compuesto $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$

Tabla 2-1: Parámetros obtenidos del calor específico del compuesto  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ ; coeficiente de Sommerfeld  $\gamma$ , densidad de estados en el nivel de Fermi  $N(E_F)$ , temperatura de Debye  $\theta_D$ , coeficiente del término cúbico de la temperatura,  $\beta$ , temperatura de transición superconductor  $T_c$  y cambio del calor específico a  $T_c$  dividido entre  $\gamma T_c$ ,  $\Delta C/\gamma T_c$ .

Referencia	$\gamma$ (mJ/molK <sup>2</sup> )	$N(E_F)$ estados/eV	$\beta$ (mJ/molK <sup>4</sup> )	$\theta_D$ (K)	$T_c$ (K)	$\Delta C/\gamma T_c$
Takeya et al. [32]	9.01±0.01	0.91±0.04	0.98±0.01	221±1	7.5±0.3	2.0±0.3
Takeya et al. [33]	9.3±0.3		1.1±0.1			

$\lambda_{e-f}=1.09$ . Este valor indica que el compuesto  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  presenta una interacción electrón fonón intermedia [32].

Respecto a las características magnéticas del  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  obtenidas de medidas de magnetización en función del campo magnético ( $M - H$ ) [34, 35] se reportó el valor del campo crítico bajo  $\mu_0 H_{c1}(0)$ , el campo crítico alto según la ecuación WHH,  $\mu_0 H_{c2}^{WHH}(0)$ . También reportaron la longitud de coherencia  $\xi(0)$ , la longitud de penetración  $\lambda(0)$  y el parámetro de Ginzburg-Landau  $\kappa(0)$ . Todos estos parámetros se presentan en la Tabla 2-2. A partir de estos resultados se muestra que el compuesto  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  es un superconductor convencional tipo II.

Tabla 2-2: Valores reportados del campo crítico bajo  $\mu_0 H_{c1}$ , campo crítico alto  $\mu_0 H_{c2}^{WHH}$ , longitud de coherencia  $\xi(0)$ , longitud de penetración  $\lambda(0)$  y el parámetro  $\kappa$  de G-L del compuesto  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ .

Referencia	$\mu_0 H_{c1}(0)$ (Oe)	$\mu_0 H_{c2}^{WHH}(0)$ (T)	$\xi(0)$ (nm)	$\lambda(0)$ (nm)	$\kappa(0)$
Badica et al. [34]	138	3.4	9.8	190	19.3
Li et al. [35]	230	4.6	8.5	132	15.5
Badica et al. [36]	135	4	9.1	194	21
Toganto et al. [25]		4.8			

## Capítulo 3

# Síntesis y caracterización de las muestras $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$ y $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$

### 3.1. Síntesis por horno de arco

Las muestras  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$  y  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$  se realizaron para concentraciones de Ag y Cu;  $x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$ . Los reactivos empleados fueron Pd en polvo con una pureza de 99.95 %, granulos de Li con pureza de 99+ % ambos de Strem Chemicals, B en polvo con una pureza 99.99 % de Aldrich Chemical Company Inc., Ag y Cu, ambos con una pureza de 99.99 % de Aldrich Chemical Company Inc. Los reactivos se pesaron estequiométricamente para obtener muestras de 0.3 g por medio de las siguientes reacciones:



Las muestras se sintetizaron con un horno de arco marca Materials Research Furnace. El horno consta de una cámara de reacción (ver Figura 3-1) la cual contiene un porta-

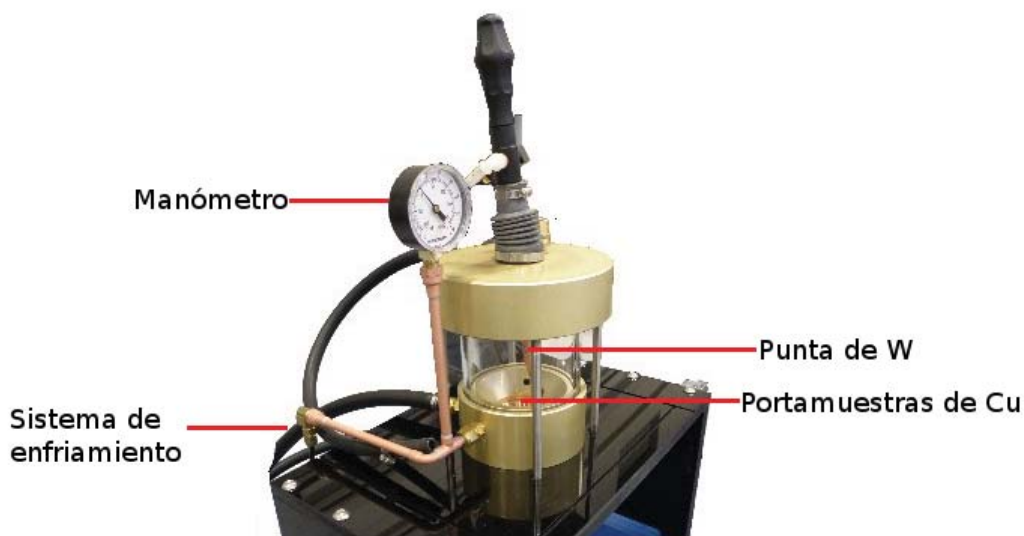


Figura 3-1: Horno de arco Materials Research Furnace. Se puede observar la cámara de reacción la cual consta de un portamuestras de Cu, una punta de W y un manómetro para controlar la presión.

muestras de Cu y una punta de W que sirven como electrodos. La cámara cuenta con un sistema de enfriamiento a base de agua, es importante que el sistema de enfriamiento permanezca encendido a lo largo de todo el proceso de fundición y se recomienda apagarlo hasta que el portamuestras de Cu se haya enfriado. Además la cámara de reacción está acoplada a una bomba de vacío y a un tanque de Ar. La presión en la cámara de reacción se monitorea por medio de un manómetro y el flujo de Ar que entra o sale de la cámara se controla por medio de una válvula.

La muestra a fundir se coloca sobre el crisol de Cu y se procede a purgar la cámara de vacío con Ar de alta pureza. Este proceso consiste en hacer vacío en la cámara del sistema por medio de una bomba mecánica hasta una presión de  $-20$  psi con respecto a la presión atmosférica. Posteriormente se llena la cámara con una atmósfera de Ar. Este procedimiento se repite tres veces y la fundición se lleva a cabo en una atmósfera de Ar con una presión de 5 psi con respecto de la presión atmosférica, manteniendo un flujo continuo.

El proceso de fundido se realizó en tres etapas. Inicialmente se mezcló el Pd con la Ag

### 3. Síntesis y caracterización de las muestras $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$ y $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$

#### 3.1. Síntesis por horno de arco

o el Pd con el Cu, según el caso, en cantidades estequiométricas en un mortero de ágata. Una vez obtenida una mezcla homogénea de estos polvos se empastillaron en un dado cilíndrico aplicando 3000 psi. La presión se aplicó con una prensa hidráulica uniaxial (marca ECKO, modelo PH-21T). Esta pastilla se fundió en el horno de arco. El segundo paso es incorporar el B a la fundición. Para esto se empastilló el B con un exceso del 10 %. El B se colocó en el crisol del horno de arco y encima se puso la muestra de Pd-Ag, previamente preparada (o Pd-Cu), a continuación se realizó la fundición. En el último paso, se incorpora el Li agregando un 10% en exceso a la cantidad estequiométrica. En cada etapa de fundido se aplicó la mínima corriente para lograr la fundición, esta corriente fue aproximadamente de 50 A. La fundición se realiza con la mínima corriente para evitar la evaporación de los elementos con punto de fusión bajo (ver Tabla 3-1). Entre cada proceso de fundición se limpió la cámara. Es importante señalar que para evitar la oxidación del Li, éste se manejó en una cámara cuyo acceso es con guantes bajo una atmósfera de Ar de alta pureza. Las muestras se pesaron después de realizar el proceso de fundición, el peso de las muestras estaba entre 0.26 y 0.27 g. Cada muestra realizada con sustituciones de Ag y Cu se realizó dos veces, mientras que la muestra para el  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  se realizó 5 veces. Sin embargo las muestras que se emplearon para realizar el análisis estructural, las medidas de magnetización, las medidas de resistencia eléctrica y de calor específico fueron las que presentaron los mejores resultados de rayos X.

Tabla 3-1: Puntos de fusión y ebullición de los elementos Pd, Ag, Cu B y Li.

Elemento	Punto de fusión °C	Punto de ebullición °C
Pd	1455	2884
Ag	962	2163
Cu	180	2570
B	2075	3865
Li	180.5	1347

## 3.2. Caracterización estructural

### 3.2.1. Difracción de rayos X

Los rayos X se producen cuando electrones de alta energía colisionan con un ánodo metálico que constituye el blanco. Un tubo de rayos X debe contener: una fuente de electrones que constituye el cátodo, un potencial de aceleración entre el ánodo y el cátodo y un blanco metálico. Los electrones son dirigidos al blanco metálico debido al potencial  $V_0$  entre el cátodo y el ánodo, adquieren una energía igual a  $eV_0$ , en donde  $e$  es la magnitud de la carga electrónica al llegar al ánodo. El cuanto de rayos X más energético que pueden producir estos electrones es aquel para el que la energía del cuanto  $h\nu$  es igual a  $eV_0$ . Es decir

$$eV_0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (3-3)$$

donde  $h=6.62 \times 10^{-34}$  J·s es la constante de Planck,  $c=2.998 \times 10^3$  m/s es la velocidad de la luz y  $\nu$  es la frecuencia. La longitud de onda,  $\lambda$ , de rayos X más corta que se puede producir está dada por

$$\lambda = \frac{hc}{eV_0}. \quad (3-4)$$

Cuando el potencial,  $V_0$ , en un tubo de rayos X es llevado por arriba de un valor crítico, el cual es característico del blanco metálico, aparecen intensidades máximas para ciertas longitudes de onda llamadas líneas características ( $K$ ,  $L$ ,  $M$ , etc.) debido a que su longitud de onda depende del blanco metálico. Las líneas características  $K$  son las que se usan en los rayos X. Existen varias líneas características  $K$ , sin embargo las más utilizadas son las  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$  y  $K\beta_1$ . La longitud de onda que presentan estas líneas es muy estrecha, la mayoría mide menos que 0.001 Å. Ahora bien cuando la longitud de onda de la radiación es comparable o incluso menor que las distancias interatómicas de los cristales (1 Å), pueden aparecer haces difractados en direcciones diferentes al haz incidente.

Los tubos de rayos X se dividen en dos tipos, de acuerdo a la forma en que generan los electrones: tubos de gas, los cuales ya son obsoletos y tubos de filamento, en donde la



fuente de electrones es mediante un filamento de W. Estos últimos son empleados para trabajos de difracción con un potencial del orden de 30 a 50 kV.

W.L. Bragg dio una explicación de como es el proceso físico que ocurre cuando un haz de rayos-X es difractado sobre la superficie de un cristal. Consideró que las ondas incidentes se reflejan especularmente en los planos paralelos de átomos del cristal, de forma que cada plano refleja sólo una fracción muy pequeña de la radiación. En la reflexión especular, el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión. Aparecen haces difractados cuando las reflexiones procedentes de planos de átomos paralelos interfieren constructivamente. Además no varía la energía de los rayos X en la reflexión. Se considera que los planos paralelos de la red distan una distancia  $d$  entre sí. La diferencia de trayectos de los haces reflejados es  $2d\text{sen}\theta$ , en donde el ángulo  $\theta$  se mide a partir del plano (Figura 3-2). Se produce la interferencia constructiva de la radiación procedente de planos sucesivos cuando la diferencia de trayectos de los haces con longitud de onda  $\lambda$  es un número entero  $n$ , de modo que

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda. \quad (3-5)$$

Esta es la ley de Bragg, la cual es una consecuencia de la periodicidad de la red. La reflexión de Bragg puede producirse únicamente para longitudes de onda  $\lambda \leq 2d$ .

La difracción de rayos X por el método de polvos es un método no destructivo empleado en el estudio de los materiales. Permite obtener información de características microscópicas como la estructura y las fases cristalinas presentes en la muestra.

Para obtener los difractogramas de las muestras se utilizó un difractómetro de rayos X (XRD) marca Siemens modelo D5000 que trabaja con radiación de  $\text{Co } K_\alpha$  con una longitud de onda de 1.79030 Å. Todos los difractogramas se obtuvieron a temperatura ambiente. Las intensidades se midieron en un intervalo  $2\theta$  de 20°-110° en pasos de 0.015°, el tiempo por paso en  $2\theta$  fue de 7.8 s. Parte de las muestras se pulverizaron para obtener el patrón de difracción.

Para identificar la fase de estas muestras se comparan los difractogramas obtenidos

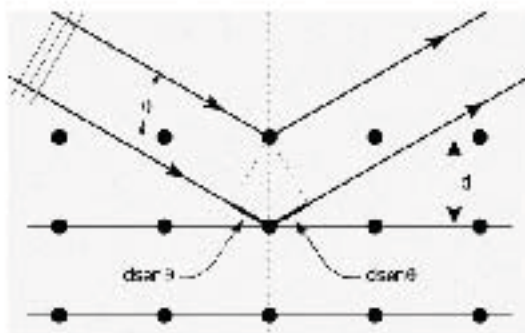


Figura 3-2: Deducción de la ley de Bragg  $2d\sin\theta = n\lambda$ ;  $d$  es la separación entre los planos atómicos paralelos y  $2\pi n$  es la diferencia de fase entre reflexiones producidas en planos sucesivos.

por medio del programa computacional MATCH (Phase Identification from Powder Diffraction) con la base de datos ICDD (International Centre for Diffraction Data PDF-2).

### 3.2.2. Refinamiento Rietveld

El método de Rietveld es una técnica que se emplea para refinar estructuras cristalinas utilizando las intensidades de un patrón de difracción. Inicialmente este programa fue desarrollado para el análisis de datos por difracción de neutrones, sin embargo, actualmente es empleado satisfactoriamente en trabajos realizados con difracción de rayos X. Los parámetros que se pueden refinar son las posiciones atómicas, factores térmico isotrópicos, tamaño del cristal y microdeformaciones [37]. El método consiste en realizar un ajuste por mínimos cuadrados de una función conocida de la forma del perfil al patrón experimental minimizando la función

$$\phi = \sum_i w_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}))^2 \quad (3-6)$$

### 3. Síntesis y caracterización de las muestras $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$ y $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$ 3.2. Caracterización estructural

donde  $y_i$  son las intensidades medidas y calculadas en cada paso. Se ocupan generalmente cuatro funciones de la forma del perfil, la función Gaussiana, la Lorentziana, la Pseudo-Voigt y la función de Pearson.

Al realizar el refinamiento es necesario analizar qué tan significativos son los resultados obtenidos. Para evaluar la calidad del ajuste y del refinamiento se hace uso de ciertos indicadores  $R$ , los cuales se reportan en cada ciclo de refinamiento:

$$R_F = \frac{\sum |(I_k(obs))^{\frac{1}{2}} - (I_k(calc))^{\frac{1}{2}}|}{\sum (I_k(obs))^{\frac{1}{2}}} \quad (3-7)$$

$$R_B = \frac{\sum |I_k(obs) - I_k(calc)|}{\sum I_k(obs)} \quad (3-8)$$

$$R_P = \frac{\sum |y_i(obs) - \frac{1}{c}y_i(calc)|}{\sum y_i(obs)} \quad (3-9)$$

$$R_{wp} = \left[ \frac{w_i(y_i(obs) - \frac{1}{c}y_i(calc))^{\frac{1}{2}}}{\sum w_i(y_i(obs))^2} \right] \quad (3-10)$$

Donde  $I_k$  es la intensidad asignada a la  $k$ -ésima reflexión de Bragg dado al finalizar el ciclo de refinamiento. Desde el punto de vista matemático,  $R_{wp}$ , el residuo del patrón pesado, es el indicador más significativo debido a que el numerador es el residuo minimizado y es el que mejor refleja el progreso del refinamiento. El  $R_B$ , indicador del factor Bragg, indica la calidad del modelo en cuanto a datos cristalográficos de la celda unitaria. El  $R_F$  es llamado el indicador del factor de estructura y  $R_P$  es el residuo del patrón. Otro indicador que sirve para determinar la confiabilidad del ajuste es la  $\chi^2$

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_e} \quad (3-11)$$

donde  $R_e$  es el indicador esperado. Un valor para  $\chi^2$  de 2 se considera relativamente alto. Un valor de  $\chi^2$  de 1.3 es considerado como satisfactorio.

En este trabajo, el programa empleado para realizar el proceso de refinamiento de la estructura cristalina fue el MAUD<sup>1</sup>. El cual fue escrito en JAVA por Lucca Lutterotti [38] y es un software libre. Este programa puede refinar simultáneamente los parámetros de la estructura cristalina, la textura y realizar un análisis cuantitativo de las fases presentes.

### 3.3. Medidas de magnetización

Las mediciones magnéticas se realizaron por medio de un magnetómetro de la marca Quantum Design modelo MPMS-5<sup>2</sup> el cual está diseñado para detectar el momento magnético de un material y a partir de éste se puede determinar la magnetización y la susceptibilidad magnética. Tiene una resolución en la magnetización de  $1 \times 10^{19}$  emu (electromagnetic units) y de 0.01 K en la temperatura.

Este instrumento de medición cuenta con un sistema de control de temperatura (en un intervalo de 2 K a 400 K), un sistema de control magnético (donde se pueden suministrar campos de 0 a 5 teslas), un SQUID<sup>3</sup> el cual es un dispositivo muy sensible para medir campos magnéticos y un sistema para manejar y sostener las muestras.

Debido a la alta sensibilidad del SQUID, éste se encuentra aislado de las fluctuaciones magnéticas del ambiente y de campos magnéticos intensos producidos por imanes superconductores a través de un escudo superconductor. La sensibilidad del SQUID permite detectar campos magnéticos de hasta  $1 \times 10^{-15}$  T.

A pesar de que el SQUID tiene alta sensibilidad para detectar campos magnéticos, los detecta de manera indirecta. La muestra se mueve a través de una bobina detectora la cual está conectada al SQUID. Conforme la muestra se mueve a través de la bobina (ver Figura 3-3) sensora el momento magnético de la muestra induce una corriente eléctrica en la bobina. Debido a que el SQUID funciona como un convertidor de corriente-voltaje las variaciones de corriente en la bobina producen variaciones de voltaje las cuales son

---

<sup>1</sup>MAUD: Materials Analysis Using Diffraction

<sup>2</sup>MPMS: Sistema de medición de propiedades magnéticas

<sup>3</sup>SQUID: Superconducting Quantum Interference Device

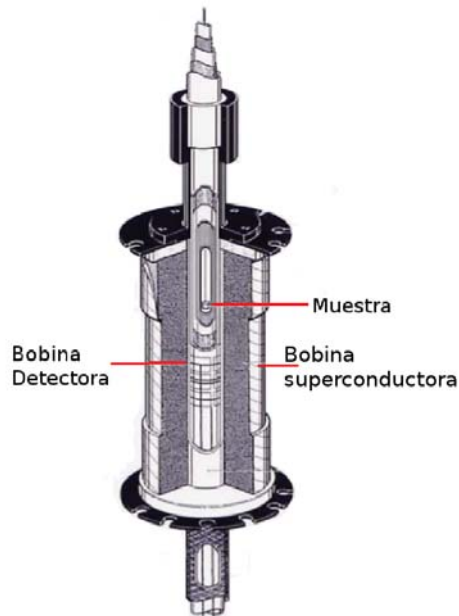


Figura 3-3: Detalle de la bobina detectora.

proporcionales al momento magnético de la muestra.

En este trabajo las mediciones de las propiedades magnéticas se realizaron en un campo de 20 Oe y en un intervalo de temperatura de 2 K a 12 K en el modo ZFC <sup>4</sup> y FC <sup>5</sup>. El modo ZFC consiste en enfriar la muestra hasta la temperatura mínima que alcanza el equipo, sin campo aplicado. A esa temperatura se aplica el campo magnético y se empieza a calentar la muestra al tiempo que se mide el momento magnético. En el modo FC la muestra es enfriada con el campo aplicado mientras se mide el momento magnético hasta la mínima temperatura.

El montaje de la muestra se realiza introduciendo ésta en una cápsula de gelatina. La cápsula con la muestra se introduce en un popote el cual se fija en la parte inferior de la caña.

---

<sup>4</sup>ZFC: Zero Field Cooling

<sup>5</sup>FC: Field Cooling

### 3.4. Medidas eléctricas

La caracterización eléctrica de las muestras se realizó con un sistema de propiedades físicas (PPMS<sup>6</sup>) de la marca Quantum Design en la opción de Transporte Eléctrico. Para medir la resistencia eléctrica se emplea el método de 4 terminales. La medida a cuatro terminales consiste en colocar sobre una muestra dos electrodos en la parte lateral, a través de los cuales se aplica una corriente conocida. Entre los electrodos de corriente se colocan otros dos electrodos para medir la caída de potencial producida por esa corriente. A partir de estas mediciones se puede estimar la resistencia eléctrica a través de la ley de Ohm

$$R = \frac{V}{I}. \quad (3-12)$$

La medida de la resistencia se realizó aplicando una corriente alterna de 4 mA y una frecuencia de 7.5 Hz. En este equipo es posible medir la resistencia eléctrica desde 300 K hasta 2 K y aplicar campos magnéticos hasta de 9 T. En la Figura 3-4 se presenta el portamuestras que emplea el equipo. El portamuestras es un soporte de Cu. Sobre el soporte se observan dos muestras, en donde se puede apreciar que los electrodos se pegaron a por medio de pintura de Ag. Es importante que exista una separación entre los electrodos, es decir no debe haber contacto entre ellos para poder realizar esta medición.

### 3.5. Calor específico isobárico

Las mediciones de calor específico se realizaron con el PPMS donde se utilizó la opción de calor específico. Esta opción permite medir la capacidad calorífica a presión constante

$$C_P = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_P \quad (3-13)$$

desde temperatura ambiente hasta 2 K. La técnica que emplea este aparato se conoce como método de relajación. En esencia consiste en aplicar una cantidad de calor conocida

---

<sup>6</sup>PPMS: Physical Property Measurement System

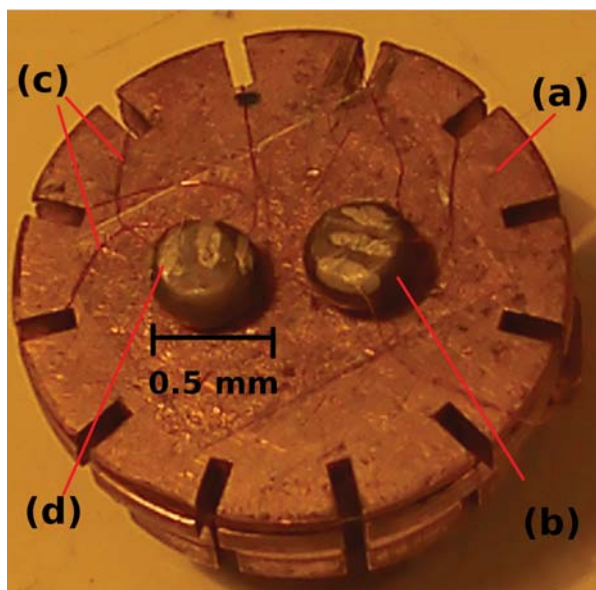


Figura 3-4: Muestras montadas sobre el soporte de Cu por el método de 4 terminales, en donde se observa: (a) soporte de Cu, (b) muestra, (c) electrodos y (d) pintura de Ag.

durante un cierto tiempo para luego dejar que el sistema se relaje. Tanto en el proceso de calentamiento como en el de relajación la temperatura en la muestra es sensada continuamente. Para determinar la capacidad calorífica se ajusta el perfil de la temperatura en función del tiempo con una función que toma en cuenta todas las contribuciones térmicas del dispositivo, este proceso se realiza para cada temperatura.

La muestra se monta sobre un soporte empleando una capa delgada de grasa (APIEZON N) para asegurar un buen contacto térmico (ver Figura 3-5). La superficie del soporte es de  $3 \times 3 \text{ mm}^2$ , esta área delimita el tamaño de la muestra. Además la superficie de la muestra debe de ser plana para que se reduzca el camino térmico a través de la muestra. El soporte tiene en la parte inferior un calefactor y un sensor de temperatura. Mediante el calefactor se aplica el calor requerido y el sensor de temperatura permite conocer la variación de la temperatura.

Es importante señalar que al medir una muestra el aparato mide la capacidad calorífica de la muestra, la grasa y el soporte. Para tener la capacidad calorífica de la muestra se tiene que restar la contribución de la grasa y del soporte de la muestra. Para poder

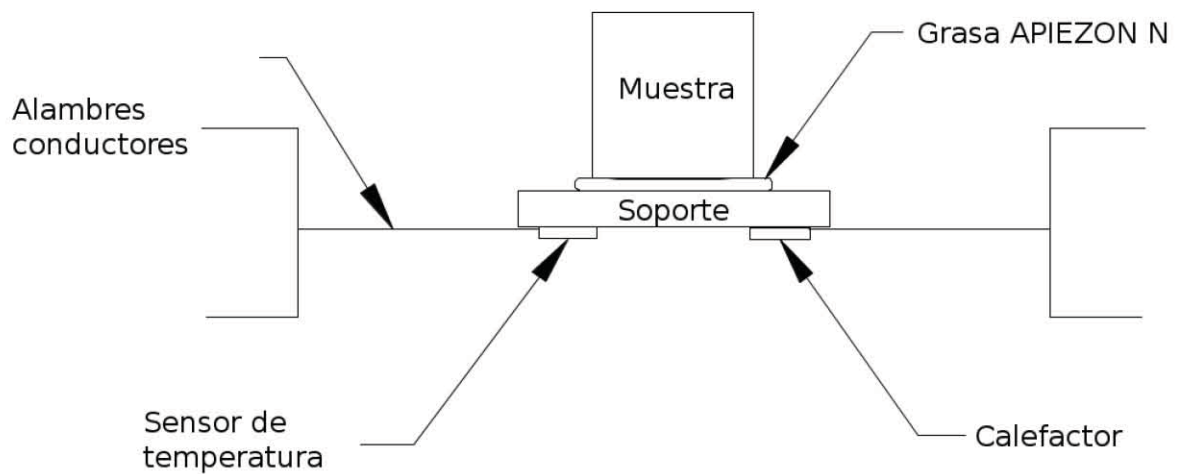


Figura 3-5: Conexiones térmicas sobre la muestra y el soporte en el PPMS en la opción de calor específico.

restar esa contribución se mide la capacidad calorífica del soporte de la muestra con una cantidad pequeña de grasa. Al medir la capacidad calorífica del material en estudio el aparato resta automáticamente la contribución mencionada y reporta la capacidad calorífica de la muestra.



# Capítulo 4

## Resultados y Discusión

### 4.1. Muestras de $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$

#### 4.1.1. Difracción de rayos X

La Figura 4-1 muestra los difractogramas de rayos X de los compuestos  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.4$ ). Las reflexiones de los difractogramas están indexados de acuerdo al  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  (ICSD-84931), que corresponde a una estructura cúbica con grupo espacial  $P4_332$  (No. 212). Al hacer la identificación de los compuestos se observó una reflexión adicional en  $39.25^\circ$  en el patrón de difracción de las muestras con  $x=0, 0.1$  y  $0.2$  la cual corresponde al  $\text{B}_2\text{Pd}_5$  (COD<sup>1</sup>-1510808), mientras que para las muestras con una concentración de  $x=0.3$  y  $0.4$  aparece una reflexión adicional en  $45.48^\circ$  correspondiente al  $\text{Pd}_2\text{B}$  (ICSD-10487). Para estas últimas dos muestras existe un ensanchamiento en las reflexiones más intensas haciendo más evidente la presencia del  $\text{B}_2\text{Pd}_5$ . En la misma figura se presentan con barras los ángulos de dispersión del  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  y de las fases secundarias.

Una observación más detallada de los patrones de difracción entre  $44^\circ$  y  $56^\circ$  permiten ver un corrimiento de las reflexiones más intensas hacia ángulos menores (Figura 4-2), estas reflexiones corresponden a los planos (310), (311) y (222). El corrimiento sugiere

---

<sup>1</sup>COD:Crystallography Open Data Base

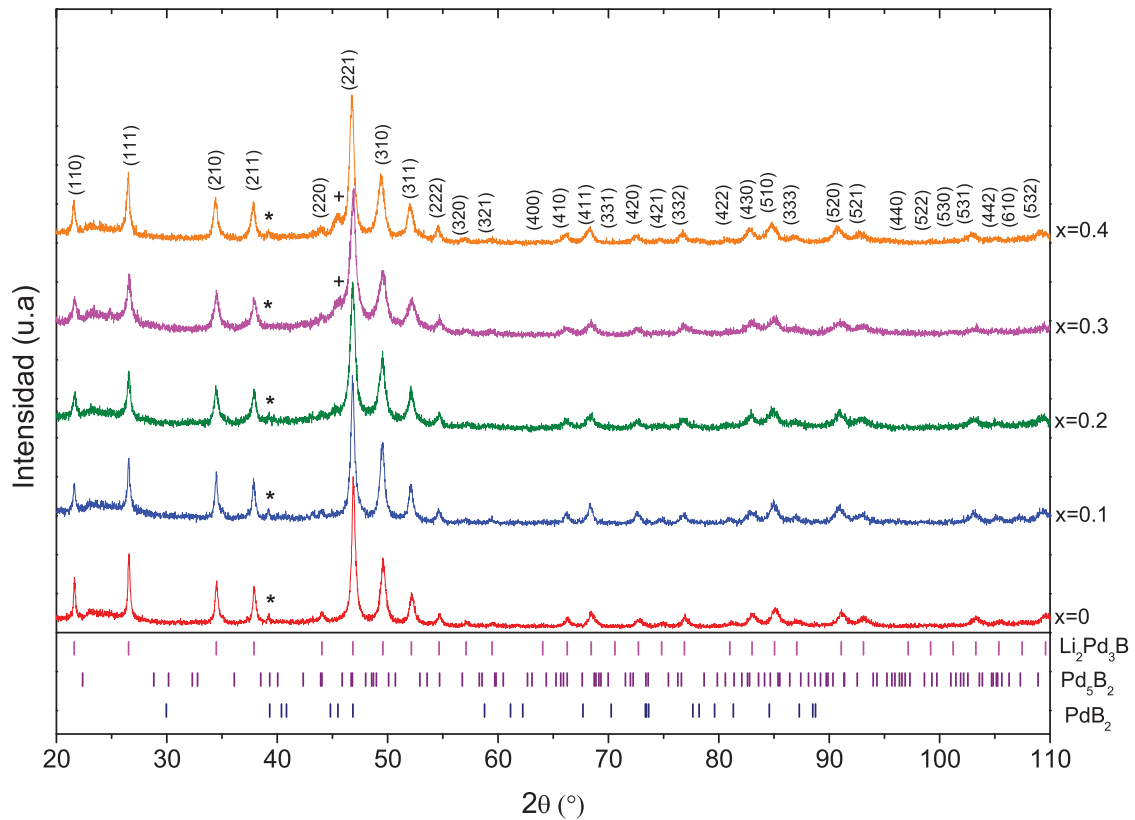


Figura 4-1: Difractogramas de las muestras  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$  con contenido de Ag según se indica. Las barras verticales son los ángulos de las reflexiones de Bragg de las fases  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ ,  $\text{B}_2\text{Pd}_5$  y  $\text{Pd}_2\text{B}$ . Las reflexiones correspondientes a las impurezas  $\text{B}_2\text{Pd}_5$  y  $\text{Pd}_2\text{B}$  se indica con (\*) y (+) respectivamente.

una variación del parámetro de red y por lo tanto que la Ag se está integrando en la estructura.

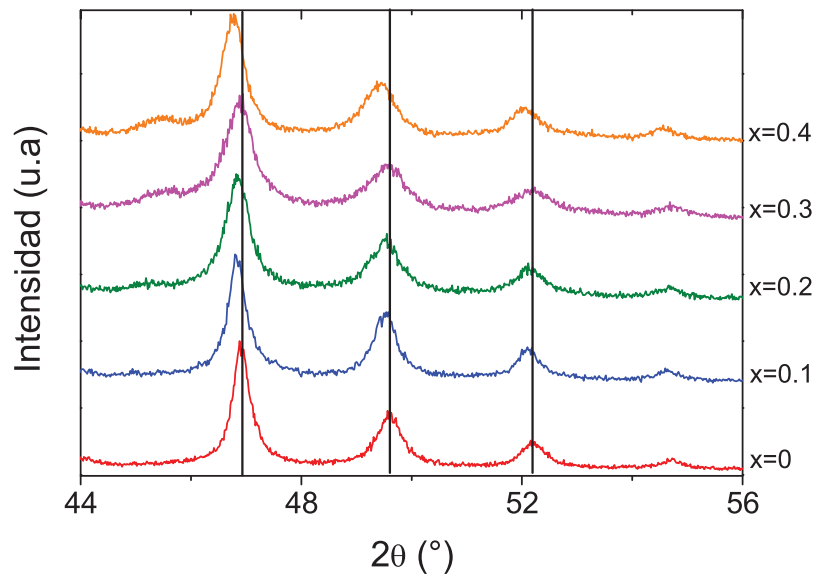


Figura 4-2: Detalle del difractograma mostrando las reflexiones correspondientes a los planos (221), (310) y (311) de las muestras  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$  con el contenido de Ag que se indica.

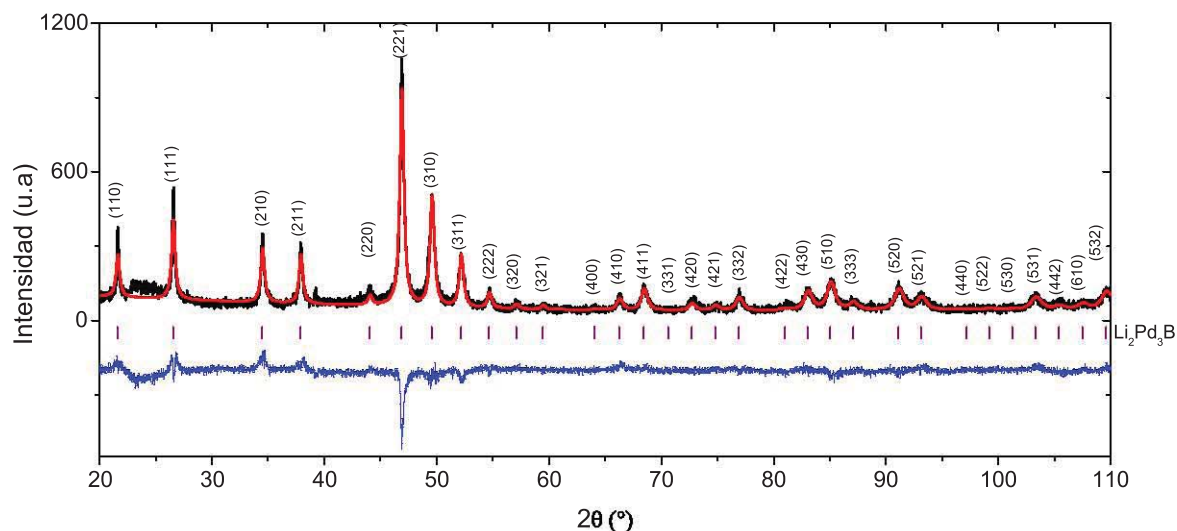


Figura 4-3: Refinamiento del patrón de difracción del compuesto  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ . Las barras verticales indican las reflexiones de Bragg de la fase  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ .

#### 4.1.2. Refinamiento de la estructura

Como ya se mencionó el refinamiento estructural se realizó con el método de Rietveld empleando el programa MAUD. La Figura 4-3 presenta el patrón de difracción, el refinamiento y la diferencia de estos realizado en el compuesto  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ . Los refinamientos realizados a los patrones de difracción, obtenidos de las muestras con sustitución de Pd por Ag, se presentan en el Apéndice A. Las Figuras A-1, A-2, A-3 y A-4 son las gráficas de dichos refinamientos. El grupo espacial  $P4_332$  (No. 212) se empleó en el refinamiento del  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ . Debido a que los difractogramas obtenidos para las muestras con sustituciones de Ag presentaron pequeñas cantidades de fases secundarias, éstas se consideraron en el refinamiento. Los grupos espaciales de estas fases fueron;  $C2/c$  (No. 54) para el  $\text{B}_2\text{Pd}_5$  y  $Pnmm$  (No. 58) para el  $\text{Pd}_2\text{B}$ . Esta última fase sólo se tomó en cuenta en el refinamiento de los difractogramas de las muestras con concentraciones de Ag de  $x=0.3$  y  $0.4$ . En el refinamiento se fijó el factor de ocupación del Li ya que al dejarlo libre se obtenían valores mayores que uno. La posición en  $x$  del Pd es fija, al igual que las posiciones  $x, y$  y  $z$  del B.

Tabla 4-1: Parámetros de red,  $a$ , volúmenes,  $V$ , parámetros de bondad del refinamiento y porcentajes de las fases  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$ ,  $\text{B}_2\text{Pd}_5$  y  $\text{Pd}_2\text{B}$  consideradas en el refinamiento del sistema con sustitución de Ag.

	x=0.0	x=0.1	x=0.2	x=0.3	x=0.4
$a$ (Å)	6.7427(3)	6.7548(3)	6.7731(6)	6.7637(9)	6.7724(5)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	306.6	308.2	310.7	309.4	310.6
$R_w$ (%)	15.82	16.28	13.83	14.34	14.22
$R_b$ (%)	12.28	12.72	11.22	11.08	10.99
$R_{exp}$ (%)	10.87	11.98	11.01	10.37	11.00
$\chi^2$ (%)	1.45	1.35	1.27	1.38	1.29
$\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$ (%)	90.5590	97.5043	90.5128	80.1257	86.5102
$\text{B}_2\text{Pd}_5$ (%)	9.4490	2.4956	9.4861	19.0506	12.5161
$\text{Pd}_2\text{B}$ (%)	-	-	-	0.8235	0.9736

Tabla 4-2: Posiciones atómicas: Pd: 2d (1/8, 0.3079, 0.94583); B: 4b (7/8, 3/8, 1/8); Li: 8c (0.3072, 0.3072, 0.3072) para las muestras  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$ .

Atomo		x=0.0	x=0.1	x=0.2	x=0.3	x=0.4
Pd	$x$	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125
	$y$	0.3031(3)	0.3034(4)	0.3031(4)	0.3031(5)	0.3031(4)
	$z$	0.9472(4)	0.947487(1)	0.9461(4)	0.9458(6)	0.9458(5)
Li	$x$	0.313(3)	0.310(2)	0.312(2)	0.313(3)	0.309(2)
	$y$	0.313(3)	0.310(2)	0.312(2)	0.313(3)	0.309(2)
	$z$	0.313(3)	0.310(2)	0.312(2)	0.313(3)	0.309(2)
B	$x$	0.875	0.875	0.875	0.875	0.875
	$y$	0.375	0.375	0.375	0.375	0.375
	$z$	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125

Los resultados del refinamiento reportan el parámetro de red, el volumen, el porcentaje de las fases  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ ,  $\text{B}_2\text{Pd}_5$ ,  $\text{Pd}_2\text{B}$  y los factores de confiabilidad. Estos resultados se presentan en la Tabla 4-1. Mientras que las posiciones atómicas correspondientes al Li, Pd y B, las cuales se indican con  $x$ ,  $y$  y  $z$ , se muestran en la Tabla 4-2.

El valor del parámetro de red  $a=6.7427(3)$  Å, del compuesto  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ , concuerda con el valor reportado [24,25,39]. Como se puede ver en la Figura 4-4 y considerando la ley de Vegard [40], la cual es una regla empírica que se aplica para aleaciones y dice que existe una relación lineal entre el parámetro de red y la concentración de los constituyentes (y a su vez entre el volumen atómico), se puede decir que el parámetro de red,  $a$ , aumenta de

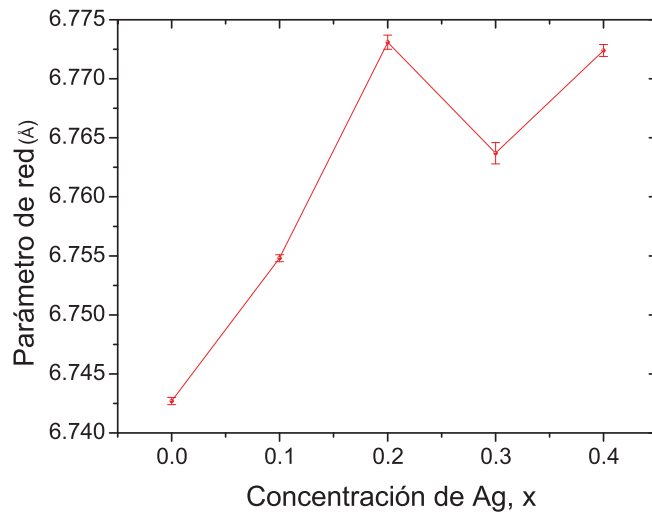


Figura 4-4: Variación de el parámetro de red en función de la concentración nominal de Ag para el compuesto  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$ .

manera lineal de  $x=0$  hasta una concentración de  $x=0.2$ . Es importante decir que para las concentraciones de Ag  $x=0.3$  y  $0.4$  hay una disminución de  $a$  que puede deberse a que la plata no se integró completamente en la estructura, además para esas composiciones los patrones de difracción muestran la presencia de la fase  $\text{Pd}_2\text{B}$  que no estaba en las otras composiciones. El comportamiento observado del parámetro de red con el contenido de Ag confirma la observación inicial relacionada con el desplazamiento de los picos hacia ángulos menores.

### 4.1.3. Medidas magnéticas

Las medidas de magnetización,  $M$ , en función de la temperatura,  $T$ , se realizaron en el modo ZFC y FC en un intervalo de temperatura de 2 a 10 K. La temperatura de transición al estado superconductor,  $T_c$ , se determinó como la temperatura en donde  $M$  inicia su disminución. En la Figura 4-5(a) se presentan las curvas de  $M(T)$  del sistema  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.4$ ), en el intervalo de temperatura de 4 K a 8 K. Debido a la resolución del equipo (0.01 K para la temperatura) en estas curvas no se muestran las barras de error. Las curvas muestran una disminución abrupta de la magnetización en la transición superconductor. Las cinco muestras estudiadas presentan una fracción correspondiente al efecto Meissner (FC) baja, comparada con la que corresponde al “Shielding” (ZFC), lo cual es común que suceda en muestras metálicas policristalinas medidas en bulto [25, 41]. En la Figura 4-5(b) se presenta la dependencia de la  $T_c$  como función del contenido de Ag. Como se puede observar, la presencia de la Ag deprime la  $T_c$ , sin embargo, para  $x=0.2$  y  $0.4$  hay un incremento en relación a las concentraciones de Ag de  $x=0.1$  y  $0.3$ , respectivamente. La temperatura de transición al estado superconductor del  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  es 7.56 K, este valor de  $T_c$  está en el intervalo de los valores reportados, que varían entre 7 K y 8 K [25, 36, 42–44].

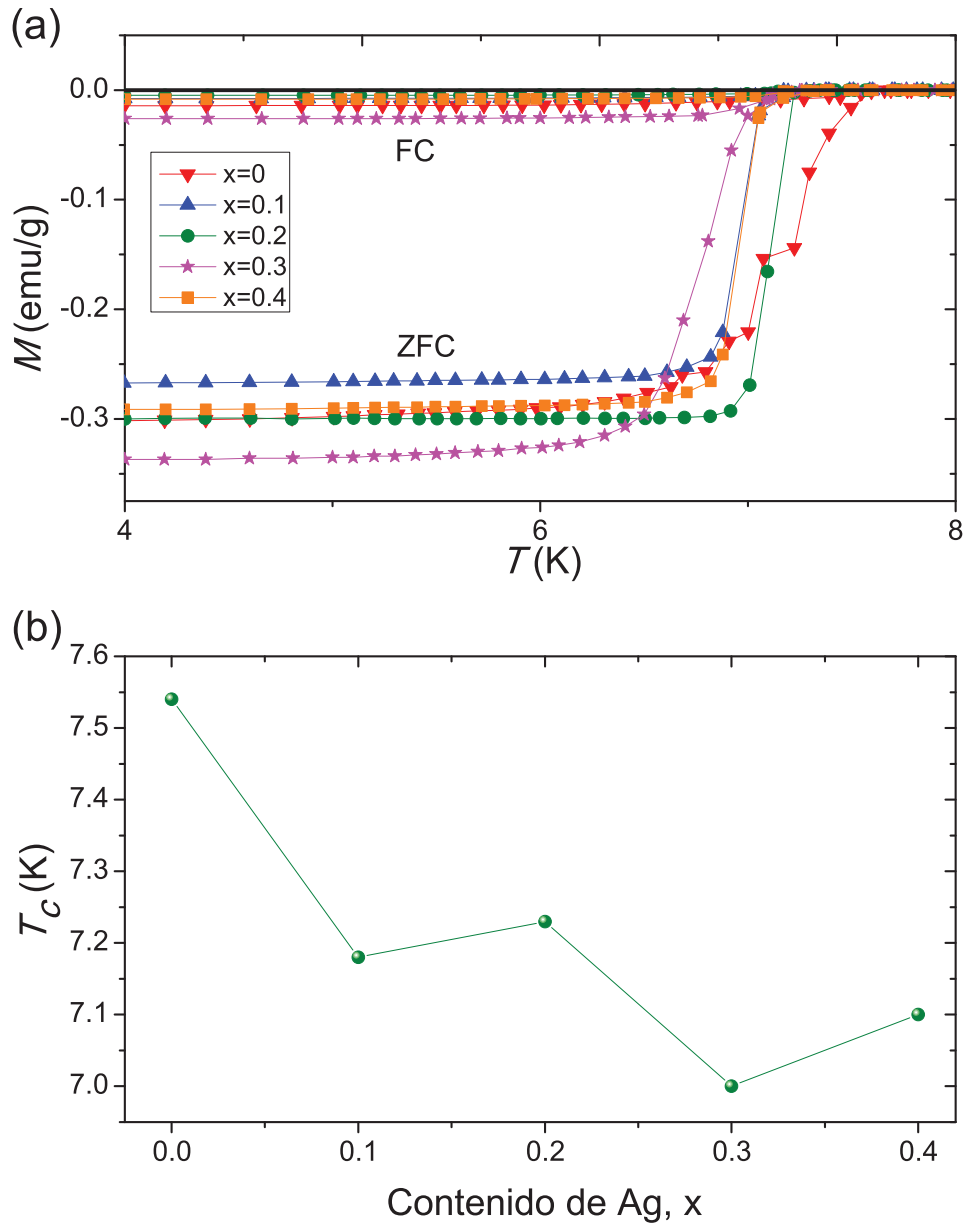


Figura 4-5: (a) Curvas de magnetización,  $M$ , en función de la temperatura de las muestras  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$ , medidas en el modo ZFC y FC. (b) Temperatura crítica,  $T_c$ , en función del contenido de Ag.



#### 4.1.4. Medidas eléctricas

Para las muestras correspondientes al sistema  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$  con  $x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$  se midieron las curvas de resistencia eléctrica en función de la temperatura y de campo magnético. El campo aplicado fue de 0-4 Tesla. La muestra correspondiente a  $x=0.0$  tiene una  $T_c$  de 7.56 K, determinada a la mitad de la transición, con un ancho de transición de 0.2 K. El valor de  $T_c$  obtenido es similar a lo reportado en la literatura [25, 36, 42–44] y coincide con el valor obtenido en la medida de magnetización. La Figura 4-6 (a) muestra las curvas de  $R(T)$  de las muestras realizadas con Ag. En la Figura 4-6 (b) se presenta la gráfica de la  $T_c$  en función del contenido de Ag. Se puede observar que existe una disminución de la  $T_c$  para las muestras realizadas con  $x=0.1, 0.3$  y  $0.4$ . Sin embargo la muestra con una concentración de  $x=0.2$  no sigue esta tendencia y presenta una  $T_c$  mayor a la realizada sin Ag. Debido a que no se puede conocer la estequiometría de esta muestra en particular el aumento en la  $T_c$  podría estar relacionado con una deficiencia o exceso de Li.

Al aplicar un campo magnético,  $H$ , la temperatura de transición disminuye, como es esperado. La figura 4-7 presenta las curvas de  $R(T)$  con diferentes campos magnéticos aplicados para las muestras con  $x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$ . A primera vista se puede observar que para  $x=0.1$  y  $0.2$  con un campo magnético de 3 T la resistencia no se hace cero en el límite de temperatura en el que se realizó la medida. Sin embargo para  $x=0.3$  y  $0.4$ , con el mismo campo aplicado aún se logra ver  $R = 0$ . En el caso de  $x=0.0$  con un campo de 4 T se pudo observar  $R = 0$  en el límite inferior de temperatura del equipo. En esas curvas también se puede observar que con el campo aplicado el ancho de la transición al estado superconductor se incrementa, por ejemplo, en la muestra sin Ag el ancho de la transición va de 0.2 K sin campo y hasta 0.7 K con  $H = 4$  T.

A partir de las medidas de  $R(T, H)$  de las muestras de  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$  se determina el campo crítico alto,  $\mu_0 H_{c2}(T)$ . La Figura 4-8 muestra la dependencia de  $\mu_0 H_{c2}(T)$  en función de la temperatura de las muestras mencionadas. Las curvas continuas representan un ajuste de los datos experimentales empleando la ecuación de Ginzburg–Landau para

el campo crítico alto (Ecuación 1-25). De los ajustes realizados con G–L se obtiene que  $\mu_0 H_{c2}(0)$  disminuye al aumentar el contenido de Ag, con excepción de  $x=0.2$  en donde se obtuvo el valor más pequeño. El campo crítico alto también se calculó por medio de la ecuación WHH (ecuación 1-9), para calcularlo es necesario conocer la pendiente del campo crítico alto con respecto de la temperatura crítica,  $dH_c/dT$ .

La Tabla 4-3 presenta los valores de la  $T_c$ ,  $dH_c/dT$ ,  $\mu_0 H_{c2}^{W_{HH}}(0)$ ,  $\mu_0 H_{c2}^{G-L}(0)$ ,  $\xi(0)$  obtenidos a partir de las medidas eléctricas. Además se incluye el campo límite de Pauli,  $\mu_0 H^{Pauli}$ , obtenido a partir de la ecuación 1-7. Por medio de estos resultados se tiene que los valores obtenidos del campo crítico alto  $\mu_0 H_{c2}^{W_{HH}}(0)$  y  $\mu_0 H_{c2}^{G-L}(0)$  disminuyen de manera casi gradual al aumentar la concentración de Ag, es decir el efecto de la impureza no magnética disminuye el valor del campo crítico alto.

Tabla 4-3: Valores obtenidos a partir de las medidas eléctricas de la temperatura crítica  $T_c$ , la pendiente del campo crítico alto con respecto de la temperatura,  $dH_c/dT$ , campo crítico alto a partir de la ecuación WHH,  $\mu_0 H_{c2}^{W_{HH}}(0)$ , campo crítico alto obtenido a partir de la ecuación de G-L,  $\mu_0 H_{c2}^{G-L}(0)$ , longitud de coherencia,  $\xi(0)$ , campo límite de Pauli,  $\mu_0 H^{Pauli}$  y campo límite de Pauli a partir de BCS,  $\mu_0 H_{(BCS)}^{Pauli}$  del sistema  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$  con  $x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$ .

x	$T_c$ (K)	$dH_c/dT$ (T/K)	$\mu_0 H_{c2}^{W_{HH}}(0)$ (T)	$\mu_0 H_{c2}^{G-L}(0)$ (T)	$\xi(0)$ (nm)	$\mu_0 H^{Pauli}$ (T)	$\mu_0 H_{(BCS)}^{Pauli}$ (T)
0.0	7.56	-0.79±0.15	4.15±0.25	4.9±0.15	8.23±0.12	11.97±1.16	13.5
0.1	7.3	-0.741±0.02	3.602±0.07	4.4±0.11	8.68±0.01	12.94±1.40	12.6
0.2	7.7	-0.614±0.03	3.266±0.11	3.9±0.03	9.23±0.02	15.26±0.73	12.3
0.3	7.1	-0.716±0.01	3.512±0.06	4.3±0.07	8.79±0.01	13.68±0.85	12.3
0.4	7.04	-0.694±0.04	3.376±0.04	4.3±0.22	8.79±0.04	13.31±1.28	12.4

Además el campo límite de Pauli,  $\mu_0 H^{Pauli}$ , es mayor que el campo crítico alto,  $\mu_0 H_{c2}^{W_{HH}}(0)$  y  $\mu_0 H_{c2}^{G-L}(0)$ , en el sistema  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$ , este comportamiento sugiere que los espines de los pares de Cooper están en un estado de espín en singulete. Este comportamiento es análogo al que presentan otros superconductores no centrosimétricos como el  $\text{Nb}_{0.18}\text{Re}_{0.82}$  ( $\mu_0 H^{Pauli}=16.8$  T,  $\mu_0 H_{c2}^{W_{HH}}(0)=14.04$  T) [13],  $\text{Mg}_{10}\text{Ir}_{19}\text{B}_{16}$  ( $\mu_0 H^{Pauli}=8.2$  T,  $\mu_0 H_{c2}^{W_{HH}}(0)=0.77$  T) [45] y  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  ( $\mu_0 H^{Pauli}=19$  T,  $\mu_0 H_{c2}^{W_{HH}}(0)=15.08$  T) [23] que al igual que el  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  no presentan efectos de correlación electrónica. Sin embargo en

el  $\text{Nb}_{0.18}\text{Re}_{0.82}$  y en el  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  el valor del campo crítico alto es cercano al campo límite de Pauli dando como posibilidad que en los pares de Cooper se presente una mezcla de estados de espín en singulete y de espín en triplete. Cabe mencionar que se han presentado resultados donde el valor del campo crítico alto es mayor que el valor del campo límite de Pauli, esto en el superconductor no centrosimétrico  $\text{CePt}_3\text{Si}$  ( $\mu_0 H^{Pauli}=1.4$  T,  $\mu_0 H_{c2}^{WHH}(0)=4.5$  T), lo cual sugiere que los espines de algunos pares de Cooper se arreglan en estado de triplete [14], sin embargo este superconductor es un fermión pesado y presenta un ordenamiento antiferromagnético por debajo de los 2.2 K.

Los valores de la longitud de coherencia obtenidos para este sistema son cercanos al del  $\text{CePt}_3\text{Si}$  ( $\xi(0)=8.1$  nm) [4] y  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  ( $\xi(0)=4.253$  nm) [23]. Por otro lado la longitud de coherencia,  $\xi(0)$ , aumenta con el contenido de Ag en el intervalo de  $0 \leq x \leq 0.2$  de 8.23 nm hasta 9.23 nm, de manera similar que en el sistema  $\text{Li}_2(\text{Pd}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{B}$ , en el intervalo de  $0 \leq x \leq 0.2$  en donde la longitud de coherencia se incrementa gradualmente de 8.5 nm hasta 12.5 nm [35] y en el  $\text{Li}_2(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_3\text{B}$  donde la  $\xi(0)$  presenta un incremento de 9.8 nm para  $x=0$  hasta 17.9 nm para  $x=1$  [41]. Los valores obtenidos de  $\xi(0)$  en este sistema son valores relativamente grandes y son mayores que los de algunos superconductores de alta temperatura crítica, los llamados high- $T_c$  los cuales presentan longitudes de coherencia de alrededor de 2 nm.

Con el fin de ver si hay alguna tendencia entre el campo límite de Pauli y la temperatura crítica obtenida a partir de las medidas de calor específico con el contenido de Ag, en la Figura 4-9 se presentan las gráficas de (a) temperatura de transición al estado superconductor,  $T_c$ , en función del contenido de Ag y (b) campo límite de Pauli,  $\mu_0 H^{Pauli}$ , en función del contenido de Ag.

A partir de esas gráficas se puede decir que hay una tendencia a incrementarse el  $\mu_0 H^{Pauli}$  al disminuir la  $T_c$  para  $0 \leq x \leq 0.2$ , esto dentro del límite del error experimental. Los puntos asociados a  $x=0.3$  y  $0.4$  no se pueden tomar en consideración debido a que para esos puntos la  $T_c$  aumenta un poco. Además el valor del campo límite de Pauli se compara con la expresión que predice BCS (Ecuación 1-8), en donde se empleó nuevamente la  $T_c$

obtenida a partir de las medidas de calor específico, estos valores se presenta en la Tabla 4-3, en donde se puede observar que los valores obtenidos del campo límite de Pauli son cercanos al valor que predice BCS.

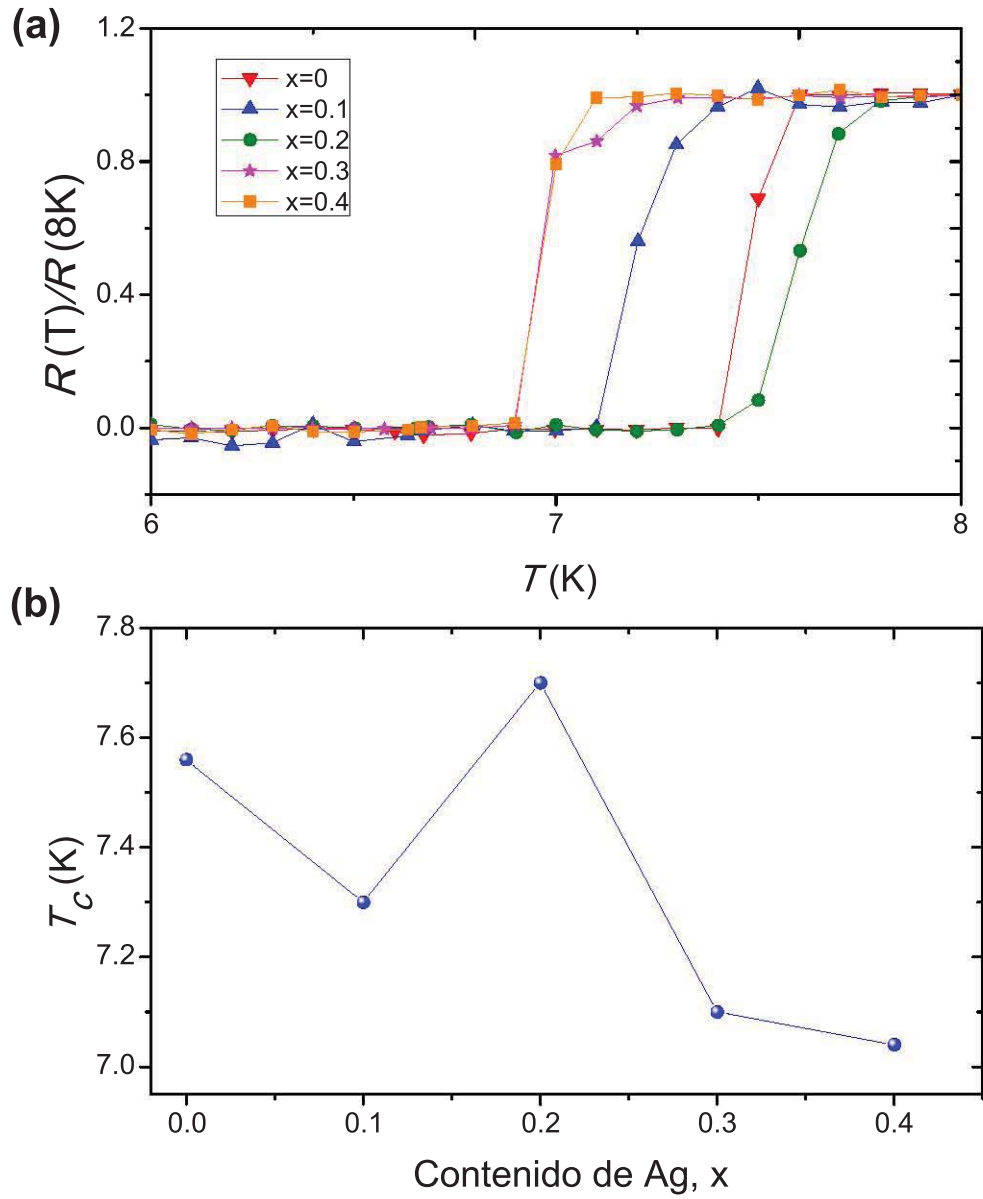


Figura 4-6: (a) Curvas de resistencia,  $R$ , en función de la temperatura de las muestras  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$  con el contenido de Ag,  $x$ , indicado. (b) Temperatura crítica,  $T_c$ , en función del contenido de Ag.

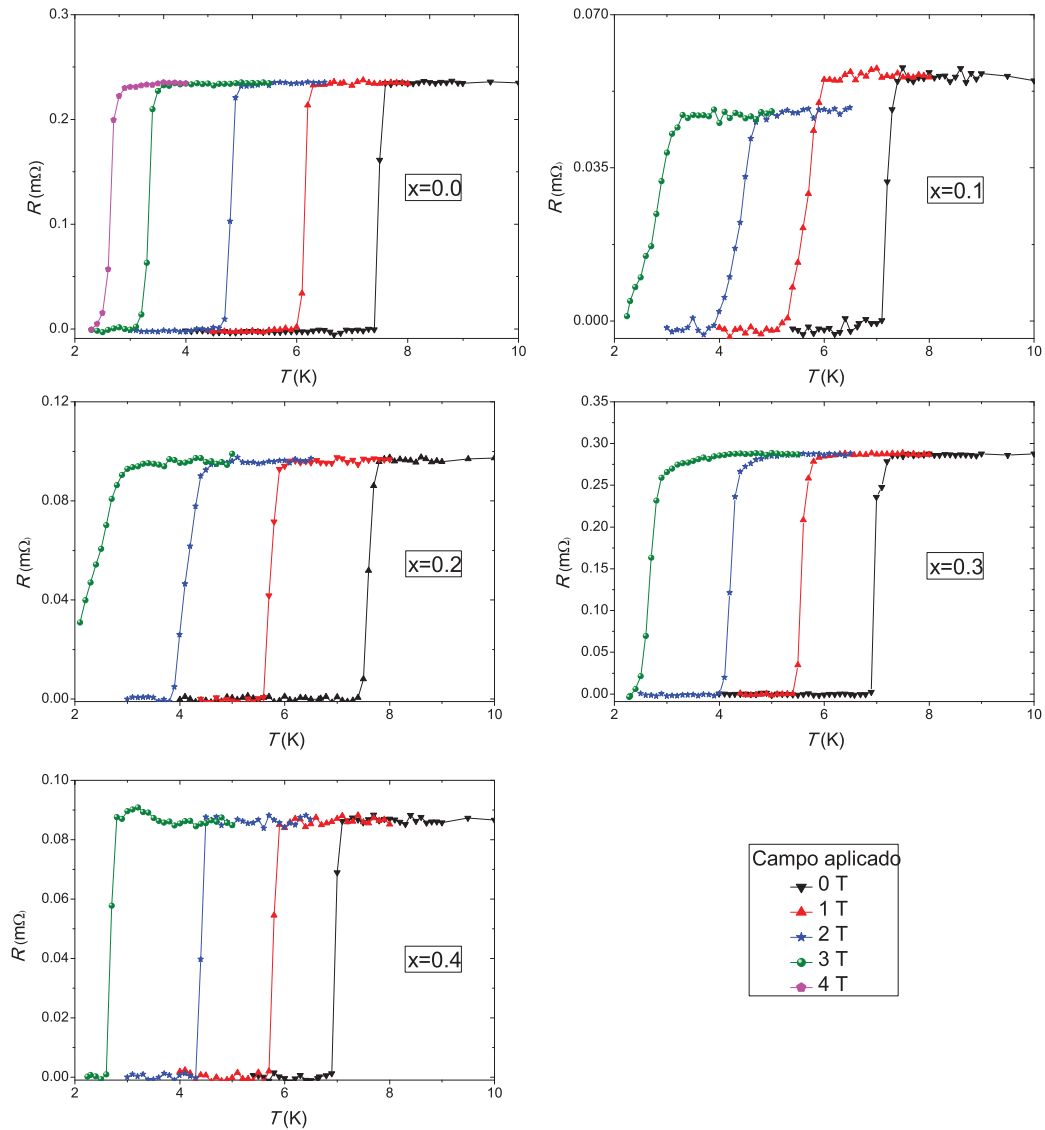


Figura 4-7: Medidas de resistencia eléctrica,  $R$ , en función de la temperatura,  $T$ , de las muestras  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$  con diferente contenido de Ag, según se indica en cada gráfica. Los valores del campo magnético aplicado son indicados en el recuadro inferior.

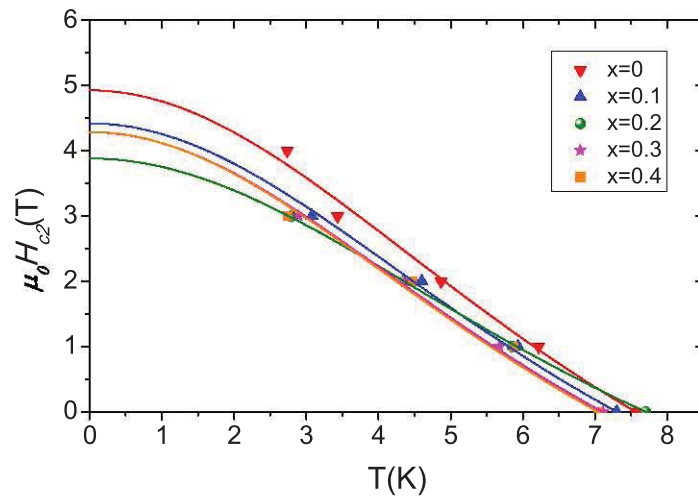


Figura 4-8: Medidas de campo crítico en función de la temperatura para las muestras  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$ . Las líneas continuas son un ajuste empleando la relación de G–L para  $\mu_0 H_{c2}(T)$ , Ecuación 1-25.

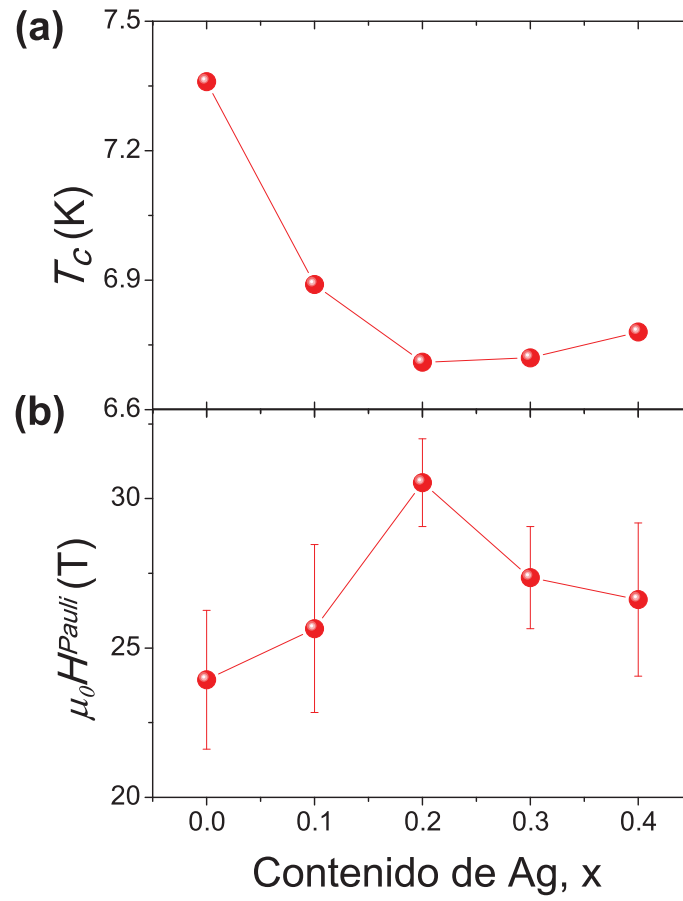


Figura 4-9: Gráficas de (a) temperatura crítica,  $T_c$ , obtenida a partir de las medidas de calor específico en función del contenido de Ag y (b) campo límite de Pauli,  $\mu_0 H^{Pauli}$ , en función del contenido de Ag.



## 4.1.5. Calor específico isobárico

El calor específico,  $C$ , es una característica que en materiales superconductores permite obtener información del estado superconductor y del estado normal. En la Figura 4-10 se presenta el calor específico dividido por la temperatura con respecto de la temperatura al cuadrado para el sistema  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$ . Ahí se puede observar la transición al estado superconductor como un aumento en  $C$ .

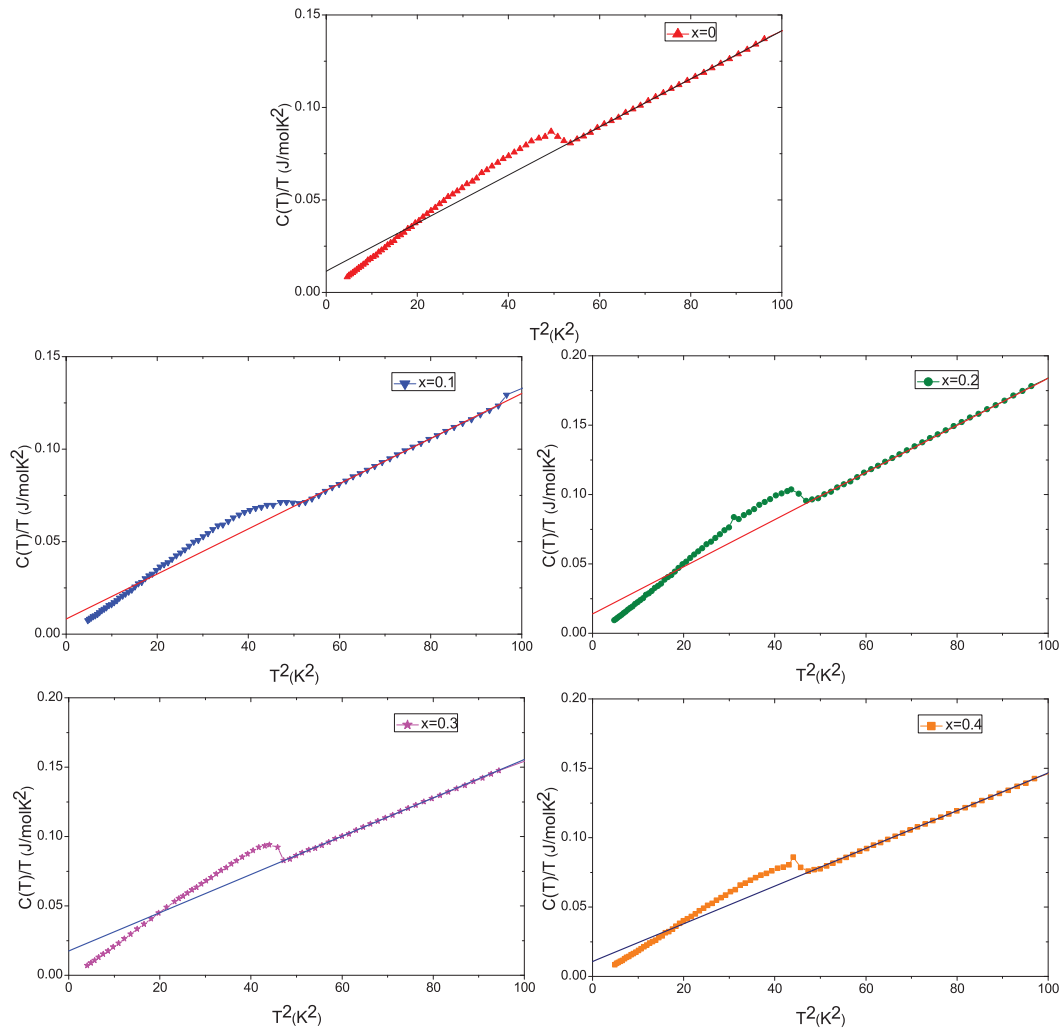


Figura 4-10: Medidas de  $C(T)/T$  en función de  $T^2$  de las muestras  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$ . La línea recta es un ajuste lineal que representa el calor específico del estado normal.

La temperatura de transición al estado superconductor se determinó como el punto

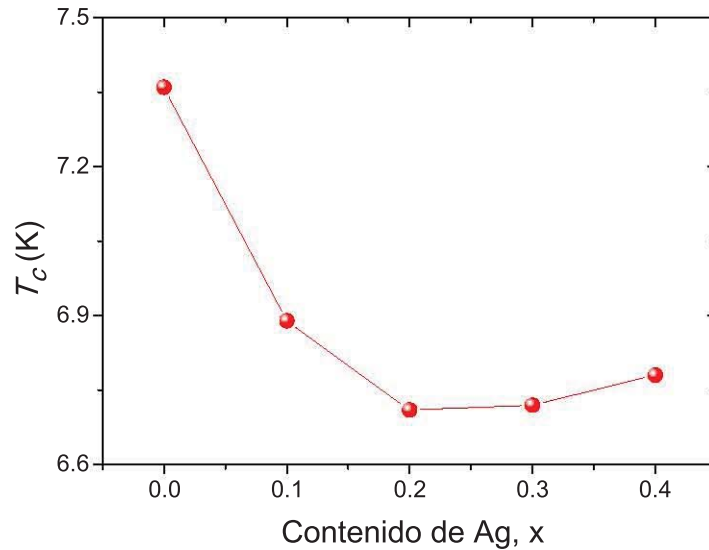


Figura 4-11: Temperatura crítica obtenida a partir de las medidas de calor específico en función de la concentración de Ag.

medio de la transición al estado superconductor. El valor obtenido de la temperatura de transición al estado superconductor,  $T_c = 7.12$  K, a partir del  $C$  en la muestra sin impurificar está en el intervalo de valores reportados, 7–8 K [32, 33, 36, 41, 46]. La dependencia de  $T_c$  con el contenido de Ag se presenta en la figura 4-11. Se puede observar que la  $T_c$  disminuye al aumentar la cantidad de Ag hasta la concentración de  $x=0.2$ , sin embargo para las muestras con concentración de  $x=0.3$  y  $0.4$  aumenta ligeramente.

La información del estado superconductor se obtiene del calor específico electrónico,  $C_e$ . Para tener esta parte del  $C$  hay que determinar el calor específico del estado normal,  $C_n$ . En las curvas experimentales, presentadas como  $C(T)/T$  vs  $T^2$ , se realiza un ajuste lineal (línea recta en la Figura 4-10) de los datos entre la temperatura en donde inicia la transición y hasta 10 K. Este comportamiento lineal se expresa como  $C_n = \gamma T + \beta T^3$ . El primer término, la constante de Sommerfeld multiplicada por  $T$ , representa la contribución electrónica en el estado normal y el segundo término es la contribución de la red en la aproximación de Debye a temperaturas bajas. La constante  $\beta$  permite

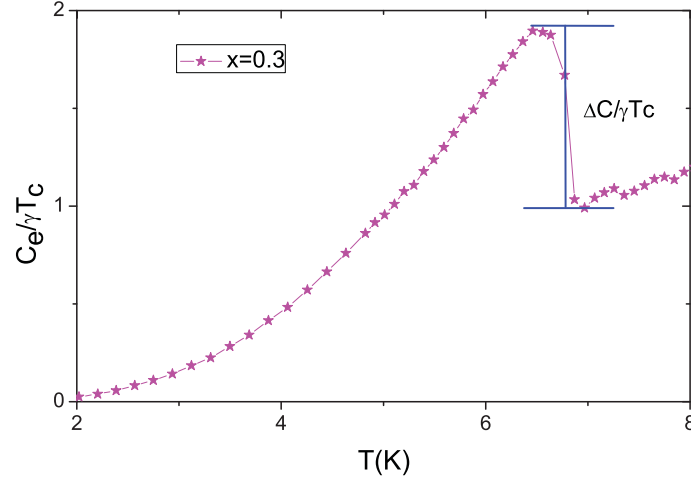


Figura 4-12: Gráfica de  $C_e/\gamma T_c$  en función de la temperatura, a partir de la cual se obtiene el salto del calor específico en la temperatura de transición al estado superconductor

determinar la temperatura de Debye,  $\theta_D$ , mediante la ecuación 1-53, mientras que  $\gamma$  está relacionada con  $N(E_F)$  como lo indica la ecuación 1-46. El valor obtenido para  $\gamma$  del compuesto sin Ag es de  $11.5\text{ mJ/mol K}^2$ , un poco mayor a los valores reportados, que van de  $8.3\text{--}9.8\text{ mJ/mol K}^2$  [32, 33, 46, 47]. La temperatura de Debye obtenida,  $\theta = 207.8\text{ K}$ , es parecida a la reportado, con valores de  $221\text{ K}$  [32] y de  $202\text{ K}$  [47].

Conocida la contribución electrónica y fonónica en el estado normal del material se puede separar la parte electrónica del calor específico restando al  $C$  medido experimentalmente la contribución fonónica de acuerdo a la relación  $C_e = C - \beta T^3$ .

En la Figura 4-12 se presenta el calor específico electrónico dividido entre el factor  $\gamma T_c$  como función de  $T$  de la muestra  $\text{Li}_2\text{Pd}_{2.7}\text{Ag}_{0.3}\text{B}$ , ahí se indica cómo se determina el cambio de  $C_e$  en la transición al estado superconductor, denominado  $\Delta C$  dividido entre  $\gamma T_c$ . La teoría de BCS predice que  $\Delta C/\gamma T_c = 1.43$ , los valores obtenidos para el sistema  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$  son menores, ver Tabla 4-4. Los valores reportados de  $\Delta C/\gamma T_c$  para el  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  son;  $2$  [32],  $1.7$  [33] y  $1.6$  [46], estos valores son mayores a  $0.96$ , valor obtenido en este trabajo. Esta razón suele usarse como un indicador de la fuerza de la interacción

Tabla 4-4: Parámetros obtenidos del calor específico de las muestras  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ); coeficiente de Sommerfeld,  $\gamma$ , densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi,  $N(E_F)$ , coeficiente del término cúbico de la temperatura,  $\beta$ , temperatura de Debye,  $\theta_D$ , temperatura de transición superconductor,  $T_c$ , cambio del calor específico a  $T_c$  dividido entre  $\gamma T_c$ ,  $\Delta C/\gamma T_c$ , constante de acoplamiento electrón–fonón,  $\lambda_{e-f}$ , brecha prohibida superconductor,  $2\Delta(0)$  y la razón  $2\Delta(0)/k_B T_c$ .

x	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4
$\gamma$ (mJ/mol K)	$11.26 \pm 0.31$	$8.11 \pm 0.37$	$12.9 \pm 0.37$	$17.48 \pm 0.26$	$9.91 \pm 0.34$
$N(E_F)$ ( $\text{eV}^{-1}$ )	$2.43 \pm 0.065$	$1.72 \pm 0.078$	$2.94 \pm 0.078$	$3.70 \pm 0.055$	$2.26 \pm 0.072$
$\beta$ (mJ/mol $\text{K}^4$ )	$1.3 \pm 0.004$	$1.22 \pm 0.005$	$1.72 \pm 0.005$	$1.38 \pm 0.004$	$1.37 \pm 0.005$
$\theta_D$ (K)	208	212	189	204	204
$T_c$ (K)	7.36	6.89	6.71	6.72	6.78
$\Delta C/\gamma T_c$	$0.96 \pm 0.03$	$1.14 \pm 0.05$	$1.10 \pm 0.03$	$0.89 \pm 0.01$	$1.09 \pm 0.04$
$\lambda_{e-f}$	0.84	0.81	0.84	0.82	0.82
$2\Delta(0)$ (meV)	$1.96 \pm 0.19$	$2.10 \pm 0.23$	$2.5 \pm 0.12$	$2.24 \pm 0.14$	$2.18 \pm 0.21$
$2\Delta(0)/k_B T_c$	$3.17 \pm 0.4$	$3.54 \pm 0.5$	$4.33 \pm 0.3$	$3.86 \pm 0.28$	$3.74 \pm 0.4$

electrónica, considerándose débil para valores cercanos a 1.43, valores alrededor a 2 se consideran para una interacción moderada [20]. Como se ve de la Tabla 4-4 no se tiene una tendencia clara de los valores de  $\Delta C/\gamma T_c$  en función del contenido de Ag, esto puede ser debido a la dificultad de tener la estequiometría de Li en este compuesto [25, 32, 33].

Adicionalmente, de la región de temperaturas menores de  $T_c$ , y de acuerdo a la teoría BCS (Ecuación 1-38), se puede evaluar la brecha prohibida superconductor  $2\Delta(0)$ . Una forma simple de determinar este parámetro es extraer su valor de una gráfica del  $\text{Ln}(C_e)$  en función del inverso de la temperatura, en esta representación los datos deben seguir un comportamiento lineal y la pendiente está relacionado con  $\Delta(0)$ . La Figura 4-13 muestra las gráficas  $\text{Ln}(C_e)$  vs  $T^{-1}$  (símbolos) así como el ajuste lineal de los datos (líneas) de las muestras en estudio. Los valores obtenidos de  $2\Delta(0)$  y los valores calculados de la razón  $2\Delta(0)/k_B T_c$  se reportan en la Tabla 4-4. Para el  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  el valor reportado de  $2\Delta(0)$  varía entre 2.55 y 3.2 meV [32, 33, 46], mientras que el valor de  $2\Delta(0)/k_B T_c$  reportado es de 3.94 meV [32]. Los valores de  $2\Delta(0)/k_B T_c$ , obtenidos en este trabajo, aumentan partiendo de 3.17 para  $x=0.0$  hasta 4.33 para la muestra con  $x=0.2$ , después disminuye hasta 3.74 para  $x=0.4$ , hay que recordar que BCS predice  $2\Delta(0)/k_B T_c=3.52$ .

Se puede decir que los valores obtenidos son del orden del valor predicho por BCS, dentro del error experimental, indicando que el sistema  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.2$ ) es un superconductor en donde el acoplamiento electrónico es débil. Cabe mencionar que para el caso en que el contenido nominal de Ag es 0.2 se tiene que  $2\Delta(0)/k_B T_c = 4.33 \pm 0.3$ , lo cual indicaría un acoplamiento electrónico fuerte. Los valores obtenidos de  $2\Delta(0)/k_B T_c$  en este sistema son comparables con los de otros superconductores que carecen de un centro de inversión de simetría, como ejemplo se tiene el  $\text{Nb}_{0.18}\text{Re}_{0.82}$  (3.67) [13],  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  (4.02) [23],  $\text{Mg}_{10}\text{Ir}_{19}\text{B}_{16}$  (3.59) [45] y  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  (3.53) [32].

La ecuación de Mc Millan (ecuación 1-43) relaciona la  $T_c$  con la constante de acoplamiento electrón–fonón,  $\lambda_{e-f}$ . Mediante esta ecuación se determinó  $\lambda_{e-f}$  empleando los datos experimentales de  $T_c$  y  $\theta_D$ . Para la constante del pseudo-potencial Coulombiano,  $\mu^*$ , se empleó el valor 0.13. Este valor es usado normalmente cuando se trata de superconductores intermetálicos [21, 32]. Los valores de  $\lambda_{e-f}$  obtenidos varían entre 0.84 y 0.81 para los diferentes contenidos de Ag. El valor reportado para  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  de  $\lambda_{e-f}=1.09$  [32], es un poco mayor que el encontrado en el presente estudio, con base en la definición de la intensidad del acoplamiento electrón–fonón, ecuación 1-44, se puede considerar que en el sistema  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$  la interacción electrón–fonón es intermedia. Los valores obtenidos se reportan en la Tabla 4-4.

Desde el punto de vista de la teoría BCS se establece que la brecha superconductora es proporcional a la  $T_c$  y que la razón  $2\Delta(0)/k_B T_c$  es una constante. En la Figura 4-14 se muestran las gráficas de (a) la temperatura crítica obtenida a partir de las medidas de calor específico en función del contenido de Ag, (b) la brecha prohibida al estado superconductor,  $2\Delta(0)$ , en función del contenido de Ag y (c) la razón  $2\Delta(0)/k_B T_c$  en función del contenido de Ag. En donde se puede observar que la  $2\Delta(0)$  y la  $2\Delta(0)/k_B T_c$  aumentan con el contenido de Ag dentro del error experimental en el intervalo  $0.0 \leq x \leq 0.2$ , mientras que la  $T_c$  disminuye en este mismo intervalo. Este comportamiento no concuerda con la teoría BCS. Sin embargo, las gráficas realizadas del logaritmo del calor específico en función del inverso de la temperatura (Figura 4-13), muestran que a baja

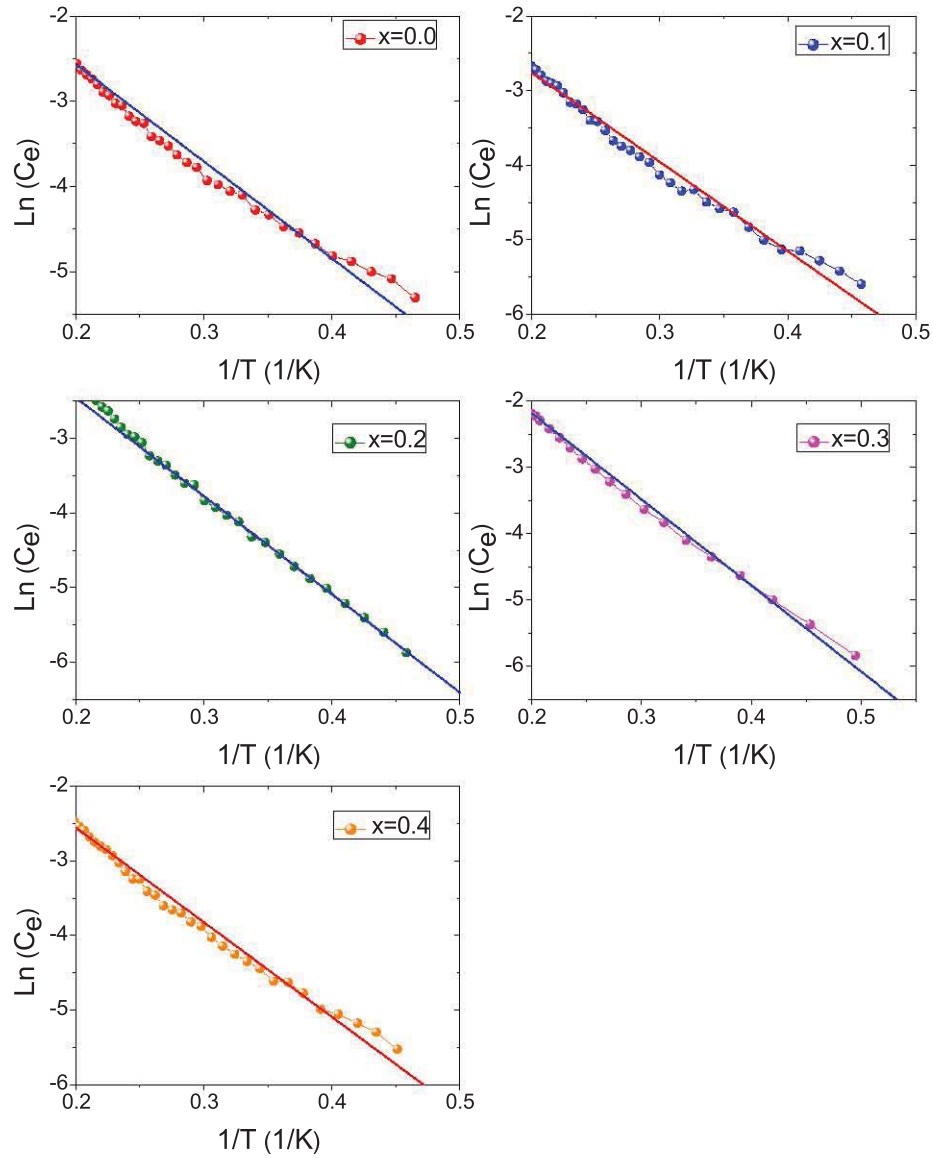


Figura 4-13: Logaritmo del calor específico electrónico como función del inverso de la temperatura de las muestras  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$  con diferentes contenidos de Ag. La línea recta es el mejor ajuste de los datos a temperaturas menores de  $T_c$ , de la pendiente de esta recta se determina el valor de  $\Delta(0)$ .

temperatura este compuesto tiene una brecha isotrópica de acuerdo a la teoría BCS.

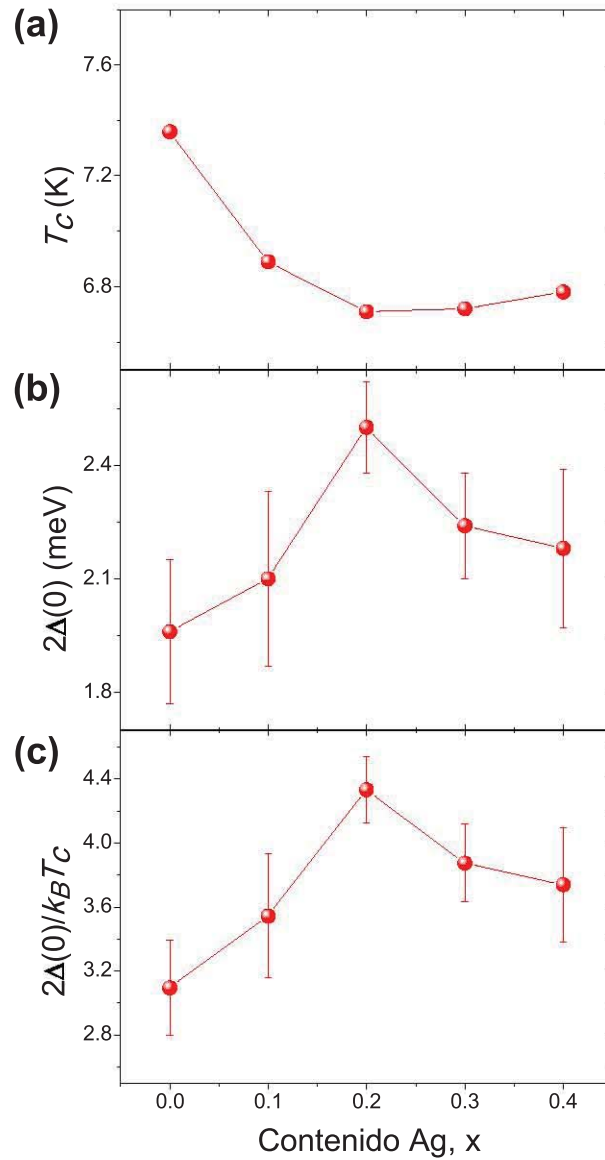


Figura 4-14: (a) Gráfica de la temperatura crítica obtenida a partir de las medidas de calor específico en función del contenido de Ag. (b) Gráfica de la brecha prohibida del estado superconductor,  $2\Delta(0)$ , en función del contenido de Ag. (c) Gráfica de la razón  $2\Delta(0)/k_B T_c$  en función del contenido de Ag.



## 4.2. Muestras de $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$

### 4.2.1. Difracción de rayos X

Los difractogramas de rayos X de los compuestos  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$  con  $0.0 \leq x \leq 0.4$  se muestran en la Figura (4-15). Las reflexiones en estos difractogramas son indexados a la estructura  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  (ICSD-84931). En la identificación de las fases aparece nuevamente una reflexión en  $39.25^\circ$  en las muestras con  $x=0.0, 0.1, 0.2$  y  $0.4$  correspondiente al  $\text{B}_2\text{Pd}_5$ . En esta misma Figura se presentan con barras las reflexiones del  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  así como las reflexiones de la fase secundaria.

La Figura (4-16) muestra los patrones de difracción de rayos X entre  $45^\circ$  y  $54^\circ$ , se puede observar un corrimiento de los picos más intensos hacia ángulos mayores. Los picos corresponden, de izquierda a derecha, a los planos (221), (310) y (311). Este corrimiento indica que existe una variación del parámetro de red con el contenido de Cu.

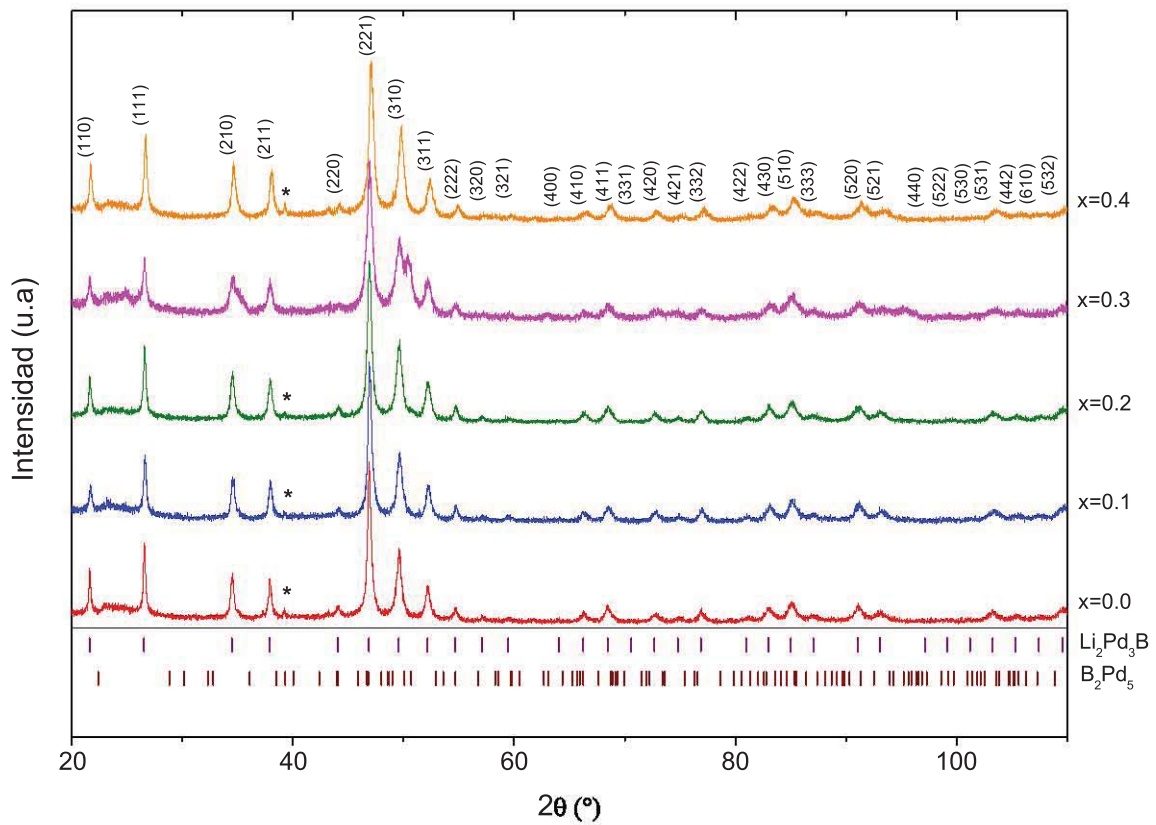


Figura 4-15: Difractogramas de las muestras  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$  con el contenido de Cu según se indica. Las barras verticales corresponden a las reflexiones de Bragg de las fases  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  y  $\text{Pd}_2\text{B}_5$ . Las reflexiones correspondientes a la impureza  $\text{Pd}_2\text{B}_5$  se indican con (\*).

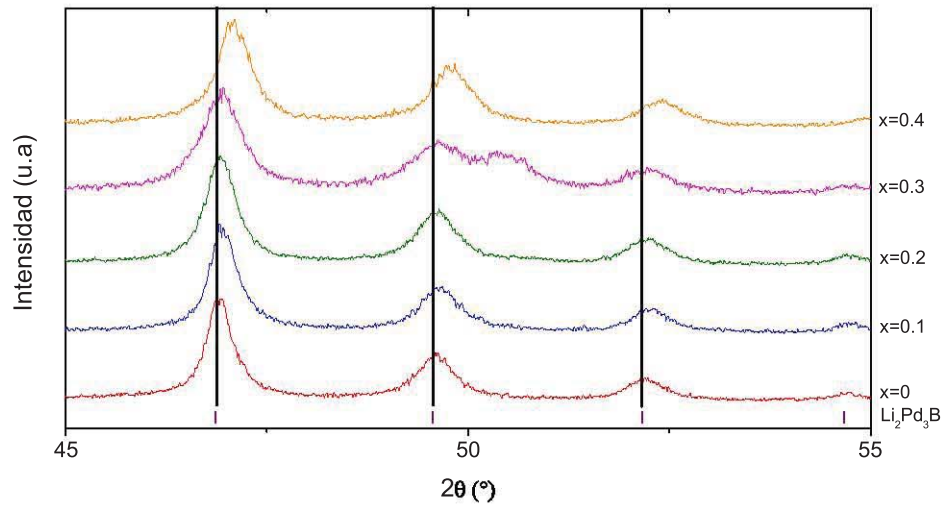


Figura 4-16: Difractograma mostrando las reflexiones correspondientes a los planos (221), (310) y (311) de las muestras  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$  con el contenido de Cu indicado en la figura. Las líneas verticales indican el ángulo de reflexión reportado en la base de datos.

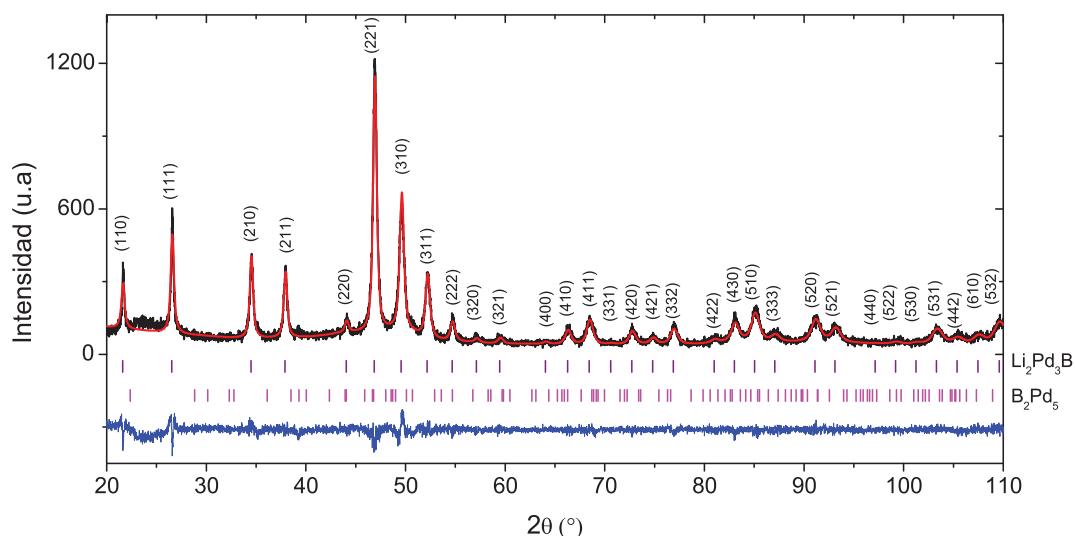


Figura 4-17: Refinamiento del patrón de difracción del compuesto  $\text{Li}_2\text{Pd}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{B}$ . Las pequeñas barras verticales indican las reflexiones de Bragg de la fase  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ . La diferencia entre los perfiles observados y calculados se muestra en la parte inferior.

#### 4.2.2. Refinamiento de la estructura

Los refinamientos del sistema  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$  con  $0.0 \leq x \leq 0.4$  se realizaron con el grupo espacial  $P4_32$  (No.212) correspondiente al  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  y el grupo espacial  $C2/c$  (No. 54) para el  $\text{B}_2\text{Pd}_5$ .

Los refinamientos realizados a los patrones de difracción para las muestras con sustitución de Pd por Cu con  $x=0.1, 0.3$  y  $0.4$ , se presentan en el Apéndice A y corresponden a las Figuras A-5, A-6 y A-7. Mientras que la Figura 4-17 muestra el refinamiento realizado para la muestra con una concentración de Cu de  $x=0.2$ .

En la Tabla 4-5 se presentan los parámetros de celda, el volumen, el porcentaje de las fases presentes  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  y  $\text{B}_2\text{Pd}_2$  y los factores de confiabilidad. Mientras que las posiciones atómicas ( $x, y$  y  $z$ ) correspondientes al Li, Pd y B se presentan en la Tabla 4-6. En la Figura 4-18 se presenta la gráfica del parámetro de red  $a$ , obtenido del refinamiento, como función del contenido nominal de Cu. A partir de la Tabla 4-5 y de la Figura 4-

Tabla 4-5: Parámetros de red,  $a$ , volúmenes,  $V$ , parámetros de bondad del refinamiento y porcentajes de las fases  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$  y  $\text{B}_2\text{Pd}_5$  consideradas en el refinamiento del sistema con sustitución de Cu.

	x=0.0	x=0.1	x=0.2	x=0.3	x=0.4
$a$ (Å)	6.7427(2)	6.7363(2)	6.7401(2)	6.7383(4)	6.7194(2)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	306.6	305.7	306.2	306.0	303.4
$R_w$ (%)	15.82	15.78	14.28	17.36	14.38
$R_b$ (%)	12.28	12.49	12.06	16.14	11.29
$R_{exp}$ (%)	10.87	11.85	10.18	11.29	10.46
$\chi^2$ (%)	1.45	1.33	1.50	1.53	1.37
$\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$ (%)	90.5590	85.9376	66.7260	74.8834	82.0505
$\text{B}_2\text{Pd}_5$ (%)	9.4409	14.0623	33.2739	25.1165	17.9491

Tabla 4-6: Posiciones atómicas: Pd: 2d (1/8, 0.3079, 0.94583); B: 4b (7/8, 3/8, 1/8); Li: 8c (0.3072, 0.3072, 0.3072) para las muestras  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$ .

		x=0.0	x=0.1	x=0.2	x=0.3	x=0.4
Pd	$x$	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125
	$y$	0.3031(3)	0.3041(4)	0.3031(3)	0.3031(6)	0.3031(4)
	$z$	0.9472(4)	0.94583	0.94583	0.94583	0.9474(5)
Li	$x$	0.313(3)	0.310(2)	0.310(4)	0.318(4)	0.313(3)
	$y$	0.313(3)	0.310(2)	0.310(4)	0.318(4)	0.313(3)
	$z$	0.313(3)	0.310(2)	0.310(4)	0.318(4)	0.313(3)
B	$x$	0.875	0.875	0.875	0.875	0.875
	$y$	0.375	0.375	0.375	0.375	0.375
	$z$	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125

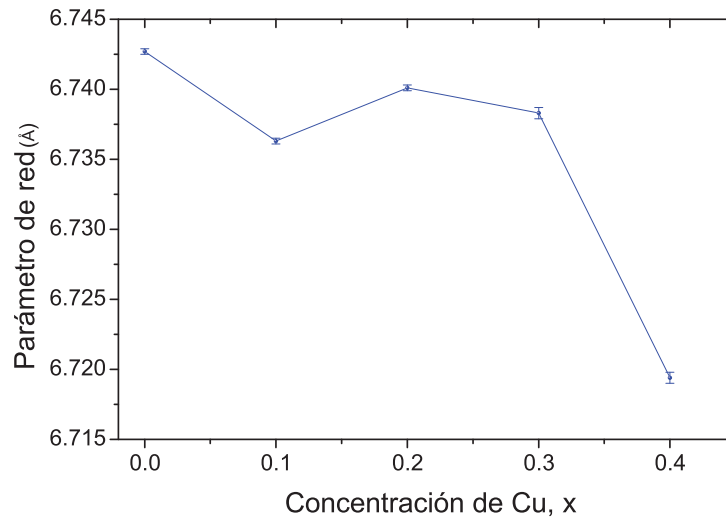


Figura 4-18: Variación del parámetro de red en función de la concentración de Cu para el sistema  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$ .

18 se puede observar que la tendencia de  $a$  es disminuir al aumentar el contenido de Cu, sin embargo, el parámetro de red de las muestras con  $x=0.2$  y  $0.3$  presenta un incremento con respecto al parámetro obtenido para  $x=0.1$ . Suponiendo que la ley de Vegard [40] se cumple en el sistema  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$  se puede suponer que para el caso de las muestras con  $x=0.2$  y  $0.3$  no todo el Cu se integró en el compuesto, sin embargo, no se identificó Cu o algún otro compuesto de Cu en el patrón de difracción. Dado que se trata de una estructura cúbica, el volumen tiene la misma tendencia que el parámetro de red con el contenido de Cu. Este comportamiento es similar al que presentan los sistemas  $\text{Li}_2(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_3\text{B}$  [34] ( $0.0 \leq x \leq 0.1$ ) y  $\text{Li}_2(\text{Pd}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{B}$  [35, 42] ( $0.0 \leq x \leq 0.2$ ).

La variación del parámetro de red y el desplazamiento de las reflexiones de Bragg hacia la derecha en los difractogramas, muestran que se ha modificado la estructura al substituir al Pd con Cu en estos compuestos.

### 4.2.3. Medidas magnéticas

Las medidas de magnetización,  $M$ , en función de la temperatura,  $T$ , realizadas para las muestras con impurezas de Cu ( $0.0 \leq x \leq 0.4$ ) se realizaron en el modo ZFC y FC en un intervalo de 2 a 10 K. A partir de estas mediciones se determinó la temperatura crítica,  $T_c$ , como la temperatura donde,  $M$ , comienza a disminuir. Las curvas de  $M(T)$  para este sistema, en el intervalo de 4K a 8K se muestran en la Figura 4-19(a). En general estas curvas presentan una transición abrupta al estado superconductor, mientras que la fracción correspondiente al efecto Meissner (FC) es más baja que la correspondiente a la fracción Shielding (ZFC).

La Figura 4-19(b) presenta la dependencia de la  $T_c$  en función del contenido de Cu,  $x$ , en donde se puede observar que la  $T_c$  disminuye al variar la concentración de Cu. Sin embargo, la muestra con  $x=0.3$  presenta un incremento de la  $T_c$  con respecto de las que tienen una concentración de 0.1 y 0.2. Mientras que la  $T_c$  de la muestra realizada para  $x=0.4$  presenta el valor de la  $T_c$  más bajo. Debido a la resolución del equipo en estas curvas no se muestran las barras del error experimental.

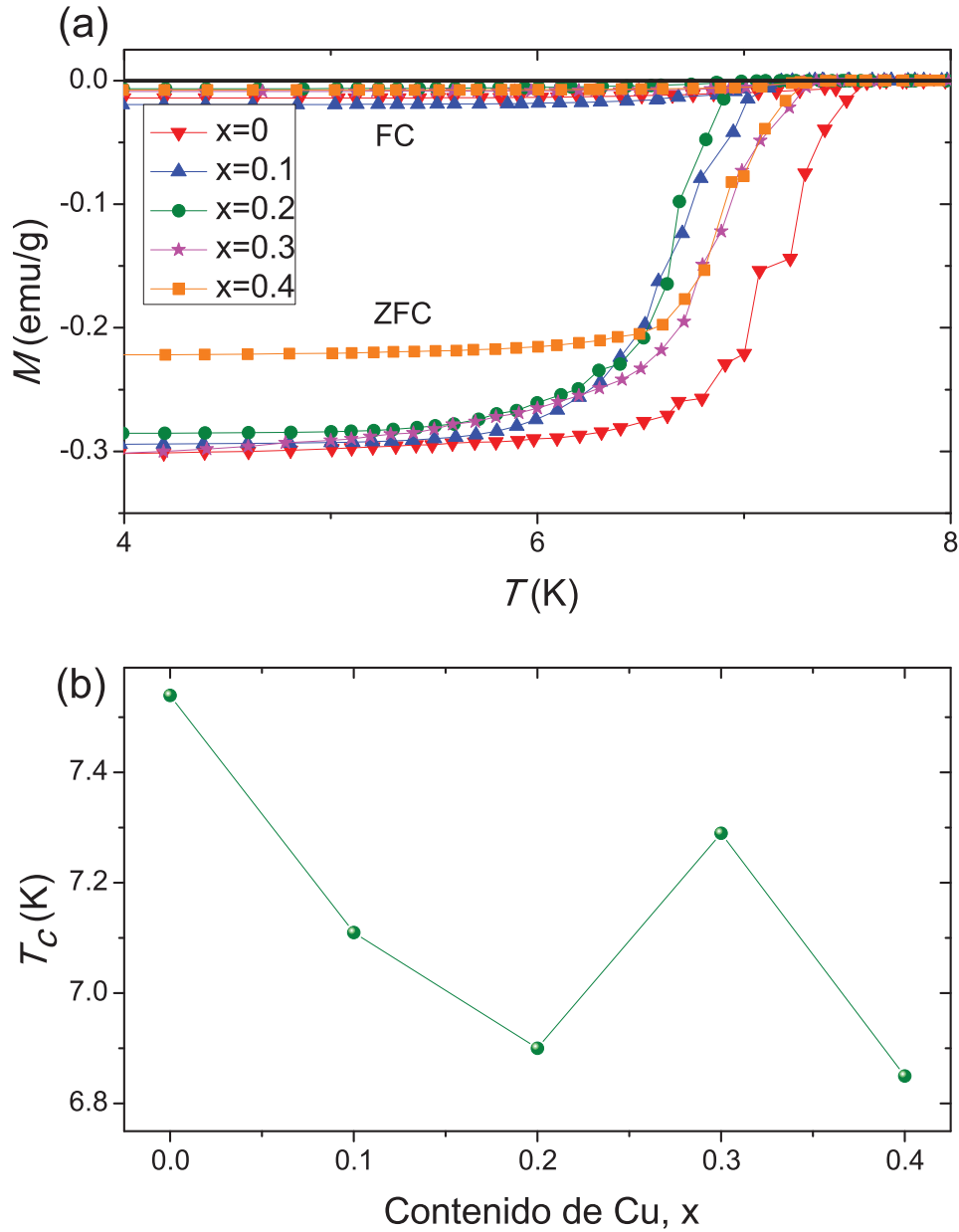


Figura 4-19: (a) Curvas de magnetización,  $M$ , en función de la temperatura,  $T$ , de las muestras  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$ , medidas en el modo ZFC y FC. (b) Temperatura crítica,  $T_c$ , en función del contenido de Cu.



#### 4.2.4. Medidas eléctricas

Las medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura para el sistema  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.4$ ) se realizaron con un campo aplicado entre 0 y 4 Tesla. Para comparar las temperaturas críticas de los compuestos, con diferente contenido de Cu, se graficó en la Figura 4-20 (a) las curvas de  $R(T)$  normalizadas con la resistencia medida a 8 K. A partir de estas curvas se obtiene la  $T_c$  determinada a la mitad de la transición. La dependencia de la  $T_c$  con el contenido de Cu para este sistema se muestra en la Figura 4-20 (b). A partir de estas mediciones se observa que la  $T_c$  disminuye de manera lineal para  $0.0 \leq x \leq 0.2$ . Mientras que las muestras con  $x=0.3$  y  $0.4$  presentan un aumento en la  $T_c$ .

En la Figura 4-21 se presentan las curvas de  $R(T)$  medidas con diferentes campos magnéticos aplicados. En particular, en las muestras con  $x=0.2, 0.3$  y  $0.4$  el campo máximo aplicado fue de 3 T, ya que la resistencia no se hace cero en el límite de temperatura en que se realizó la medida. Para  $x=0.1$  la resistencia se hace cero con el mismo campo aplicado. En estas cuatro muestras se puede observar que el ancho de la transición al estado superconductor aumenta al incrementar el valor del campo magnético aplicado.

A partir de las medidas de  $R(T, H)$  realizadas al sistema  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$  se determina el campo crítico alto,  $\mu_0 H_{c2}$ . En la Figura 4-22 se presenta la dependencia del  $\mu_0 H_{c2}$  con respecto de la temperatura para el mismo sistema. Para conocer el campo crítico alto a 0 K,  $\mu_0 H_{c2}(0)$ , se realizó un ajuste a los datos experimentales empleando la ecuación de Ginzburg-Landau (Ecuación 1-25) el cual se representa en esta figura con líneas continuas. Los valores obtenidos del  $\mu_0 H_{c2}(0)^{G-L}$  tienden a disminuir con el contenido de Cu, sin embargo, para la muestra con  $x=0.3$  el valor obtenido es casi igual al valor obtenido para la muestra con  $x=0$  y por lo tanto mayor al de las muestras con una concentración de Cu,  $x=0.1$  y  $0.2$ . El campo crítico alto también se calculó empleando la expresión WHH (ecuación 1-9), estos resultados presentan la misma tendencia que los obtenidos a partir de la expresión de G-L. Los parámetros de la  $T_c$ ,  $dH_c/dT$ ,  $\mu_0 H_{c2}^{WHH}(0)$ ,  $\mu_0 H_{c2}^{G-L}(0)$ ,  $\xi(0)$  y  $\mu_0 H^{Pauli}$  obtenidos de las medidas de  $R(T, H)$  se presentan en la Tabla 4-7.

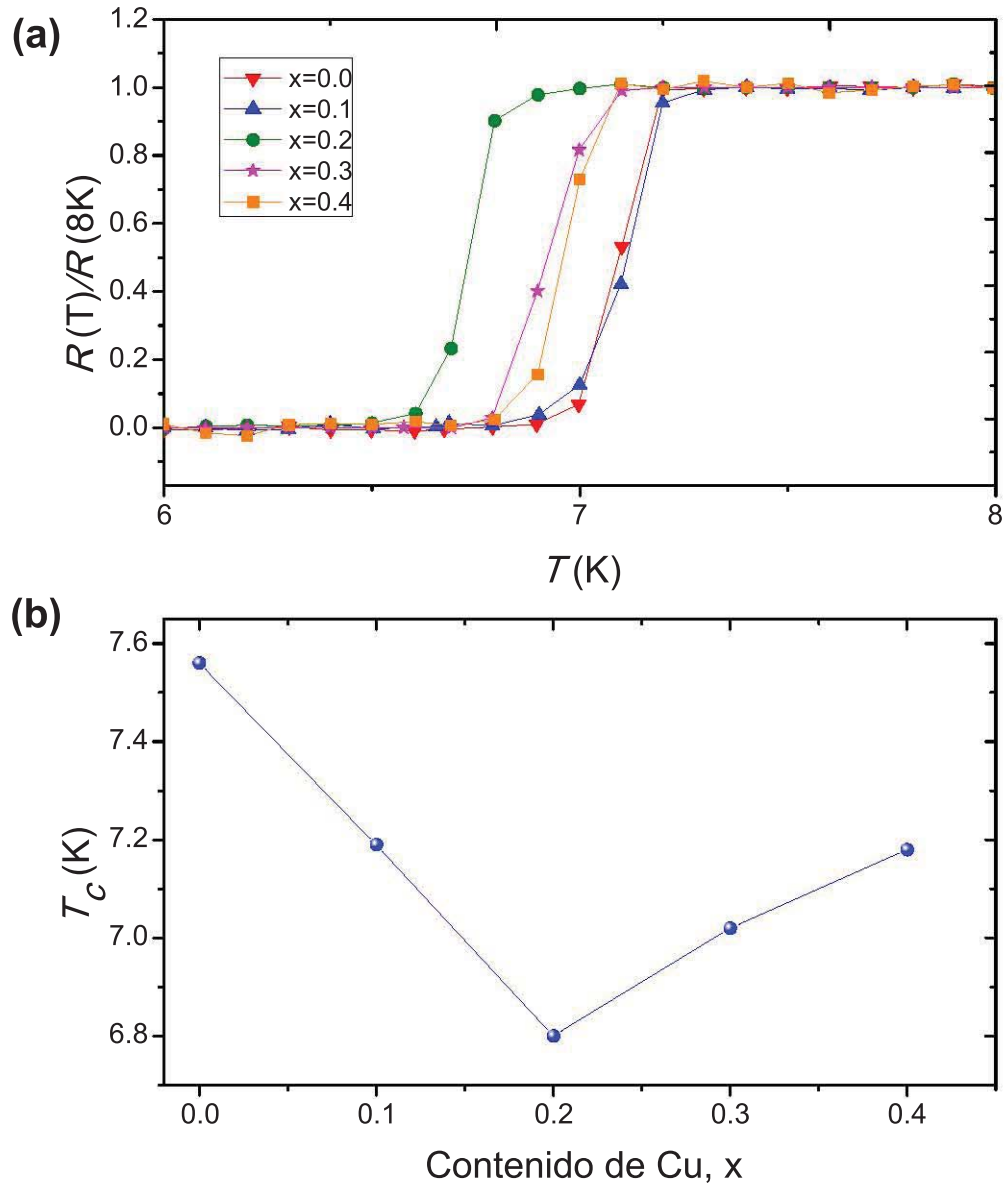


Figura 4-20: (a) Curvas de resistencia,  $R$ , en función de la temperatura de las muestras  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$  con el contenido de Cu,  $x$ , indicado. (b) Temperatura crítica,  $T_c$ , en función del contenido de Cu.

Tabla 4-7: Valores obtenidos a partir de las medidas eléctricas de la temperatura crítica,  $T_c$ , la pendiente del campo crítico alto con respecto de la temperatura,  $dH_c/dT$ , campo crítico alto a partir de la ecuación WHH,  $\mu_0 H_{c2}^{WHH}(0)$ , campo crítico alto obtenido a partir de la ecuación de G-L,  $\mu_0 H_{c2}^{G-L}(0)$ , longitud de coherencia,  $\xi(0)$ , campo límite de Pauli,  $\mu_0 H^{Pauli}$  y campo límite de Pauli a partir de BCS,  $\mu_0 H_{(BCS)}^{Pauli}$ , de el sistema  $\text{Li}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$  con  $x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$

x	$T_c$ (K)	$dH_c/dT$ (T/K)	$\mu_0 H_{c2}^{WHH}(0)$ (T)	$\mu_0 H_{c2}^{G-L}(0)$ (T)	$\xi(0)$ (nm)	$\mu_0 H^{Pauli}$ (T)	$\mu_0 H_{(BCS)}^{Pauli}$ (T)
0.0	7.56	-0.79±0.05	4.15±0.25	4.92759±0.15	8.23±0.13	11.97±1.16	13.5
0.1	7.19	-0.75±0.02	3.72±0.11	4.6083±0.14	8.49±0.02	7.20±1.16	12.3
0.2	6.80	-0.67±0.02	3.14±0.11	3.9282±0.12	9.19±0.03	7.14±1.09	11.3
0.3	7.02	-0.83±0.01	4.02±0.01	4.89571±0.04	8.23±0.01	6.04±1.71	13.2
0.4	7.18	-0.65±0.02	3.22±0.02	4.02464±0.13	9.08±0.03	10.32±0.67	12.7

Los valores de la longitud de coherencia,  $\xi(0)$ , presentan un aumento con el contenido de Cu suministrado en el intervalo  $0.1 \leq x \leq 0.4$ . Esta tendencia también se presenta en los sistemas  $\text{Li}_2(\text{Pd}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{B}$  y  $\text{Li}_2(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_3\text{B}$ . Por otro lado el campo límite de Pauli,  $\mu_0 H^{Pauli}$  presenta valores mayores a los valores obtenidos del campo crítico alto,  $H_{c2}^{WHH}(0)$  y  $\mu_0 H_{c2}^{G-L}(0)$ . Esto sugiere que para este sistema los espines de los pares de Cooper están en un estado de espín en sigulete. Además el  $\mu_0 H^{Pauli}$  disminuye con el contenido de Cu hasta una concentración de  $x=0.3$ . Para una concentración de  $x=0.4$  el campo límite de Pauli presenta un valor mayor y cercano al de la muestra realizada sin Cu.

Como en el caso del  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$  para saber si existe una tendencia entre el campo límite de Pauli y la temperatura crítica con el contenido de Cu en la Figura 4-23 se presentan las gráficas de (a) temperatura de transición al estado superconductor,  $T_c$ , en función del contenido de Cu y (b) campo límite de Pauli,  $\mu_0 H^{Pauli}$ , en función del contenido de Ag. La temperatura crítica que se ocupó es la obtenida a partir de las medidas de calor específico, las cuales se presentan en el siguiente capítulo. Se puede observar que el  $\mu_0 H^{Pauli}$  y la  $T_c$  disminuyen con el contenido de Cu, dentro del error experimental, para una concentración de Cu de  $x=0.0$  hasta  $x=0.2$ .

El campo límite de Pauli se compara con el valor obtenido a partir de la expresión

que predice BCS (ecuación 1-8), la  $T_c$  empleada es la obtenida a partir de las medidas de calor específico, estos resultados se muestran en la Tabla 4-3. Se puede observar que los valores obtenidos del campo límite de Pauli son menores a lo que predice BSC. Las muestras realizadas con  $x=0.0$  y  $0.4$  presentan valores del campo límite de Pauli cercanos al predicho por BCS. Sin embargo las muestras con  $x=0.1$ ,  $0.2$  y  $0.3$  presentan valores más alejados de la teoría BCS.

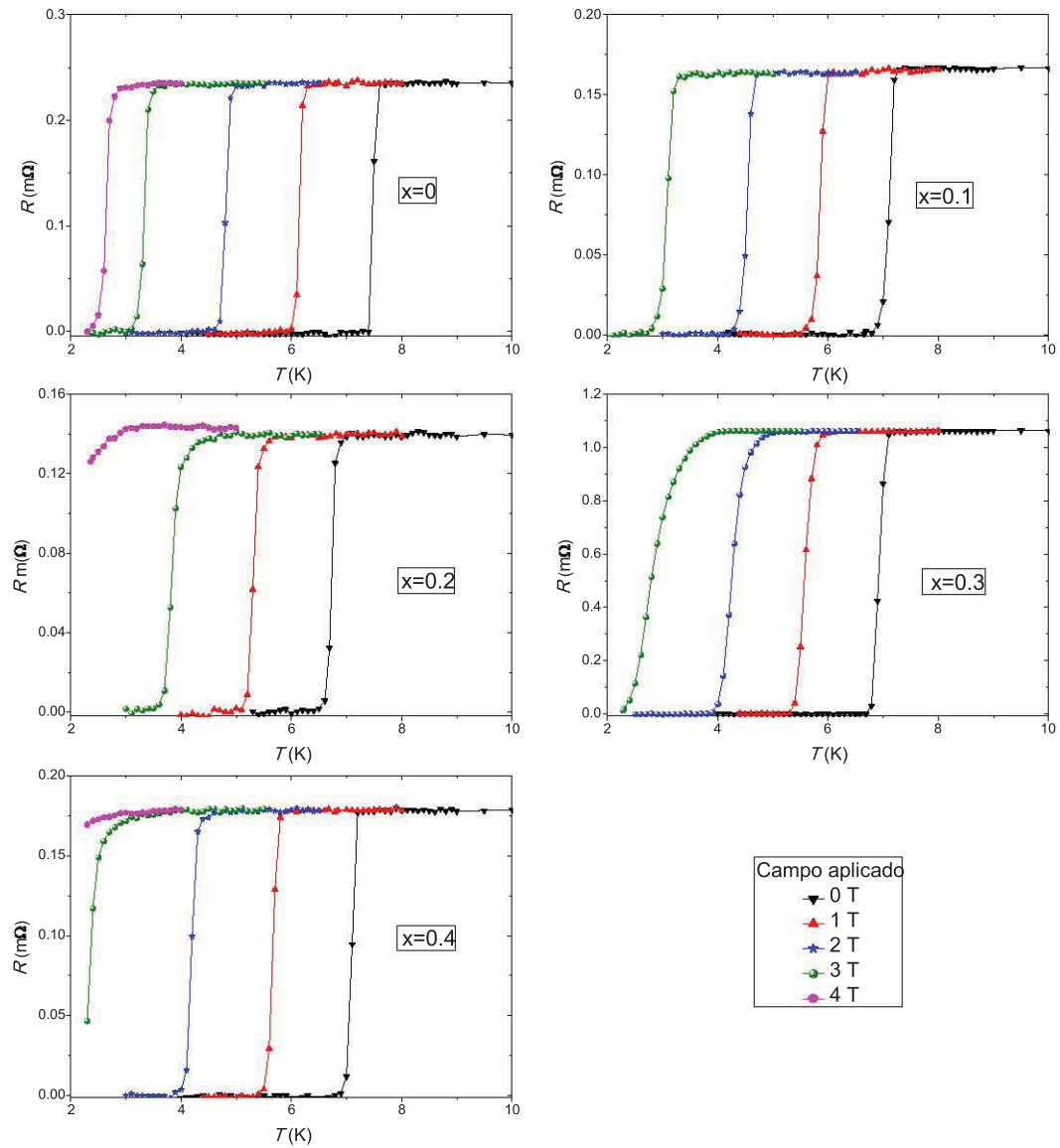


Figura 4-21: Medidas de resistencia eléctrica,  $R$ , en función de la temperatura,  $T$ , de las muestras  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$  con el contenido de Cu indicado en cada gráfica. Los valores del campo magnético aplicado son los indicados en el recuadro inferior.

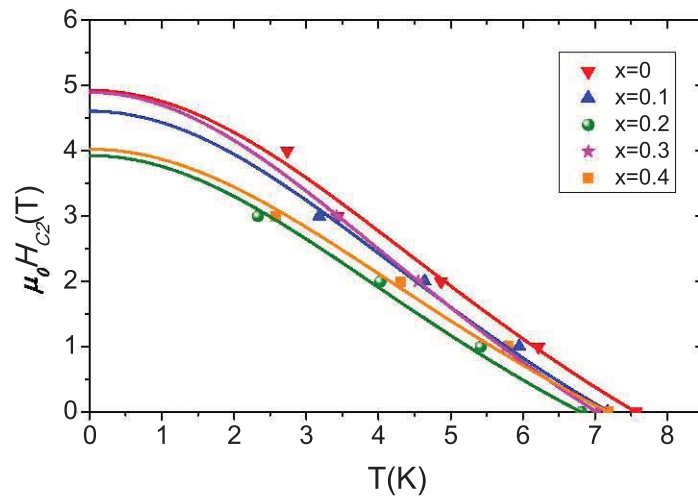


Figura 4-22: Medidas de campo crítico alto en función de la temperatura de las muestras  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$  con  $x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$ . Las líneas representan el ajuste realizado a la Ecuación (1-25).

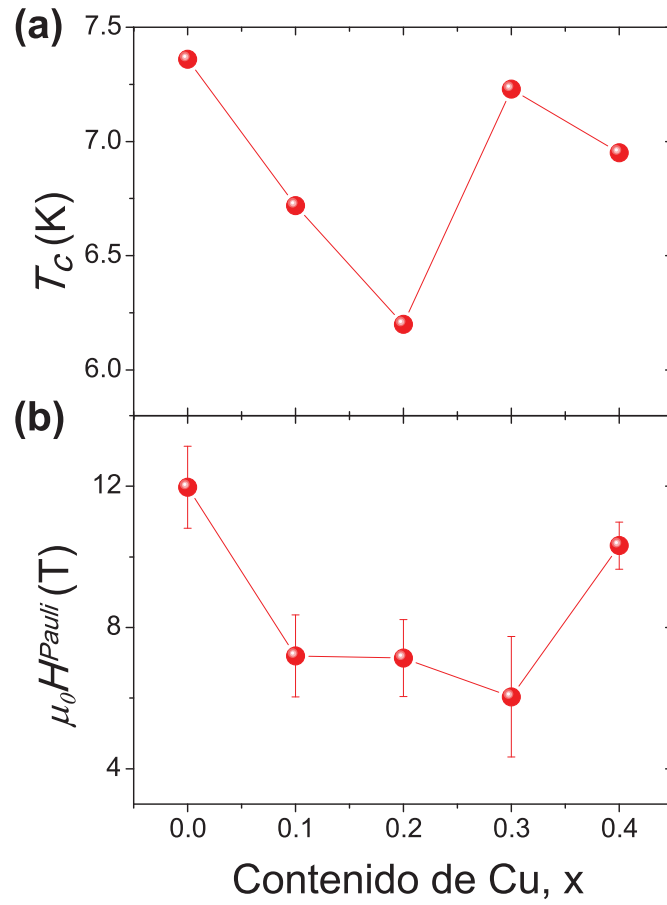


Figura 4-23: Gráficas de (a) temperatura crítica,  $T_c$ , obtenida a partir de las medidas de calor específico en función del contenido de Cu y (b) campo límite de Pauli,  $\mu_0 H^{Pauli}$ , en función del contenido de Cu.

### 4.2.5. Calor específico isobárico

En la Figura 4-24 se presenta el calor específico dividido por la temperatura entre el cuadrado de la temperatura en un intervalo de 0 a 100 K<sup>2</sup> para el sistema  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$ . A partir de estas curvas es posible observar la transición al estado superconductor. En estas mismas curvas experimentales se presenta el ajuste lineal (línea recta) realizado en el intervalo de temperatura de 7.5 hasta 10 K. Expresando este comportamiento lineal como  $C_n = \gamma T + \beta T^3$  se obtienen los valores de las constantes  $\beta$  y  $\gamma$ . A partir de la constante  $\beta$  se determina la temperatura de Debye,  $\theta_D$ , mediante la Ecuación 1-53 y por medio de  $\gamma$  se obtiene la  $N(E_F)$  con la Ecuación 1-46. Los valores de estos parámetros correspondientes al estado normal se presentan en la Tabla 4-8. Conocidos estos parámetros del material se obtiene el calor electrónico por medio de la relación  $C_e = C - \beta T^3$ .

La temperatura crítica al estado superconductor se determinó en el punto medio de esta transición. La dependencia de la  $T_c$  con el contenido de Cu se muestra en la Figura 4-25, en donde se observa que el valor de la  $T_c$  presenta una tendencia a disminuir con el contenido de Cu suministrado desde  $x=0$  hasta una concentración de  $x=0.2$ , sin embargo para las muestras con  $x=0.3$  y  $0.4$  el valor de la  $T_c$  aumenta hasta 7.23 y 6.95 K respectivamente.

En la Figura 4-26 se presenta el calor específico electrónico dividido entre  $\gamma T_c$  en función de la temperatura para la muestra  $\text{Li}_2\text{Pd}_{2.9}\text{Cu}_{0.1}\text{B}$ , donde se indica como se determinó el cambio de  $\Delta C/\gamma T_c$  a la temperatura de transición al estado superconductor. Los valores obtenidos de  $\Delta C/\gamma T_c$  para el sistema  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$  se presentan en la Tabla 4-8, en donde se puede observar que estos valores no presentan una relación en función del contenido de Cu suministrado y son menores a lo predicho por la teoría BCS (1.43), indicando que el sistema  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$  presenta una interacción electrónica débil, con excepción de la muestra realizada para  $x=0.3$  la cual presenta un valor de 2.9 que sugiere una interacción electrónica fuerte.

El valor de la brecha prohibida superconductor,  $2\Delta(0)$ , se evalúa en la región de bajas temperaturas, menores que  $T_c$ , a partir de la gráfica de  $\text{Ln}(C_e)$  en función del



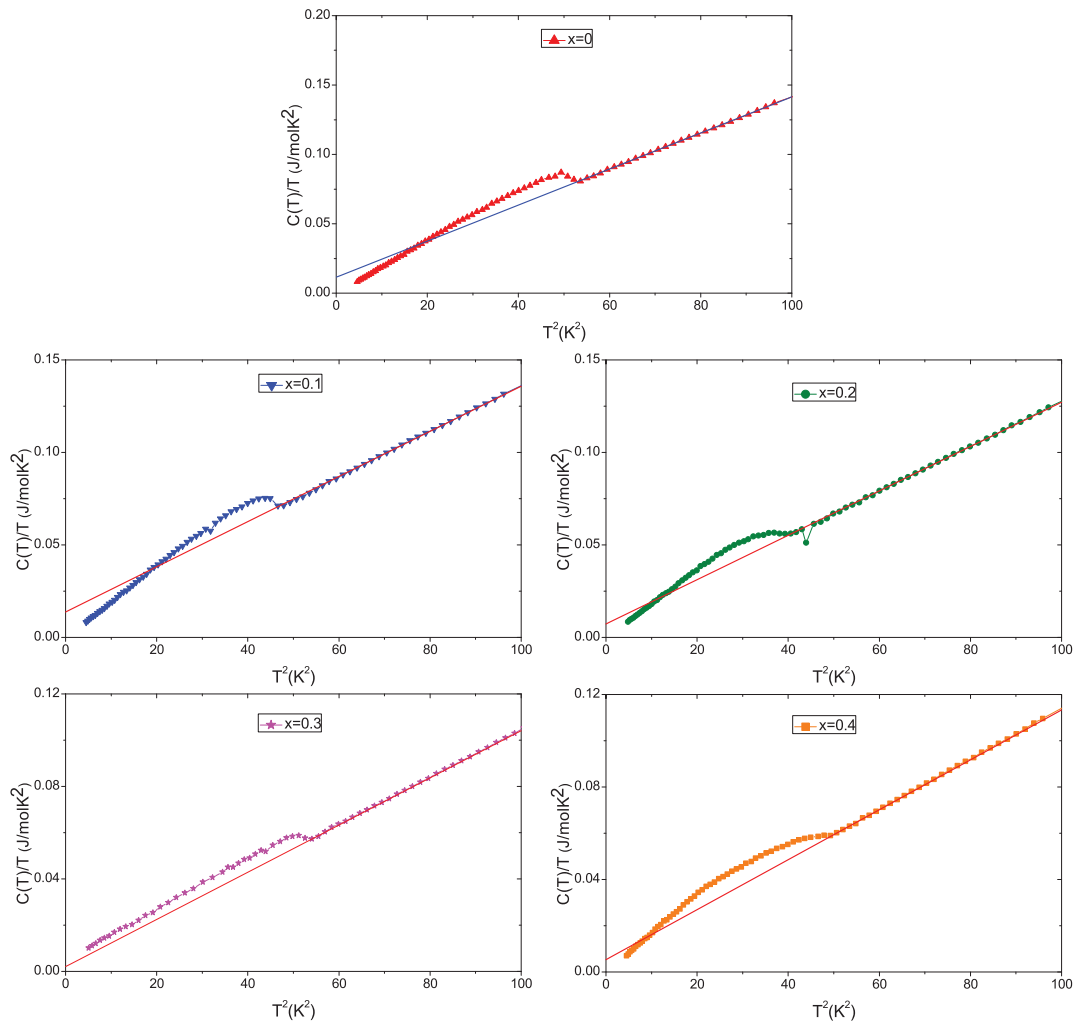


Figura 4-24: Medidas de  $C(T)/T$  en función de  $T^2$  de las muestras  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$ . La línea recta es un ajuste lineal que representa el calor específico del estado normal.

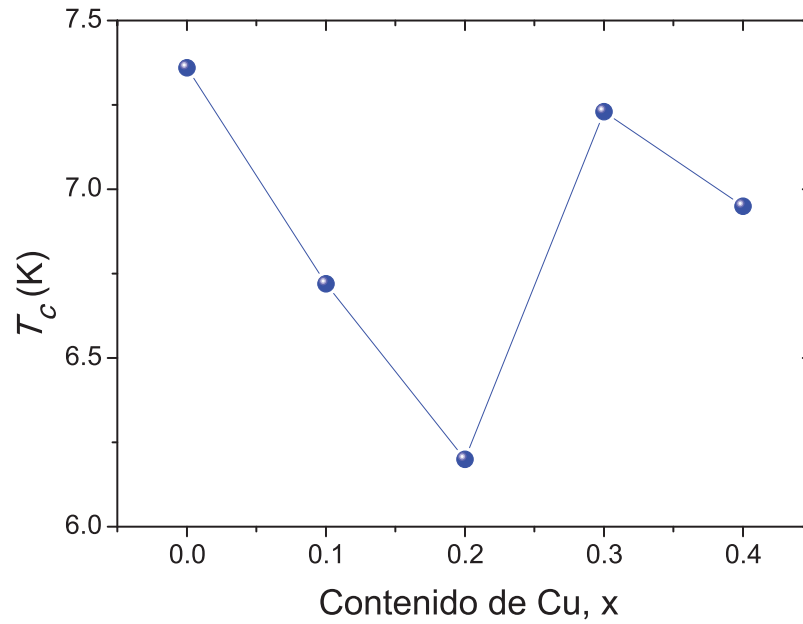


Figura 4-25: Temperatura crítica obtenida a partir de las medidas de calor específico en función de la concentración de Cu.

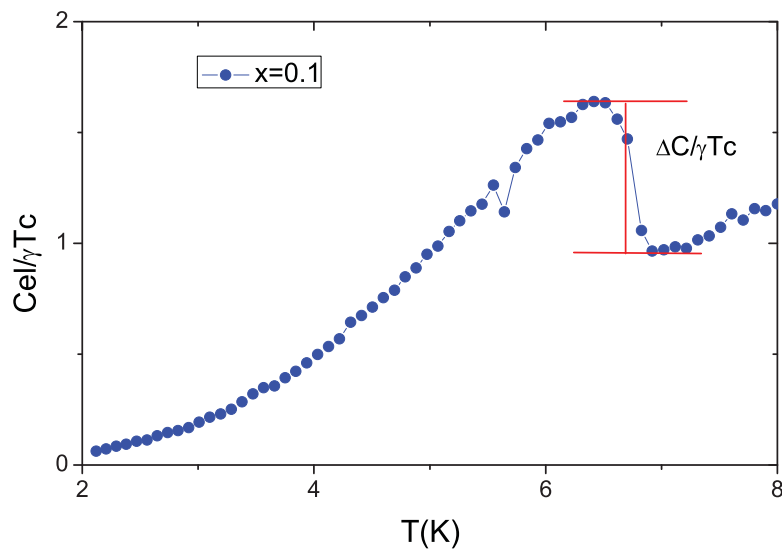


Figura 4-26: Gráfica de  $C_e/\gamma T_c$  en función de  $T$  a partir de la cual se obtiene el cambio del calor al estado superconductor.

Tabla 4-8: Parámetros obtenidos del calor específico de las muestras  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.4$ ); coeficiente de Sommerfeld,  $\gamma$ , densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi,  $N(E_F)$ , coeficiente del término cúbico de la temperatura,  $\beta$ , temperatura de Debye,  $\theta_D$ , temperatura de transición superconductor,  $T_c$ , cambio del calor específico a  $T_c$  dividido entre  $\gamma T_c$ ,  $\Delta C/\gamma T_c$ , constante de acoplamiento electrón-fonón  $\lambda_{e-f}$ , brecha prohibida superconductor  $2\Delta(0)$  y la razón  $2\Delta(0)/k_B T_c$ .

x	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4
$\gamma$ (mJ/mol K)	$11.26 \pm 0.31$	$13.8 \pm 0.43$	$7.21 \pm 0.40$	$2.09 \pm 0.16$	$5.35 \pm 0.19$
$N(E_F)$ ( $\text{eV}^{-1}$ )	$2.43 \pm 0.065$	$2.94 \pm 0.093$	$1.52 \pm 0.085$	$0.44 \pm 0.34$	$1.13 \pm 0.040$
$\beta$ (mJ/mol $\text{K}^4$ )	$1.3 \pm 0.004$	$1.22 \pm 0.005$	$1.2 \pm 0.005$	$1.02 \pm 0.001$	$1.08 \pm 0.002$
$\theta_D$ (K)	208	212	213	226	221
$T_c$ (K)	7.36	6.72	6.2	7.23	6.95
$\Delta C/\gamma T_c$	$0.96 \pm 0.03$	$0.68 \pm 0.02$	$1.03 \pm 0.06$	$2.9 \pm 0.2$	$1.17 \pm 0.04$
$\lambda_{e-f}$	0.84	0.80	0.78	0.81	0.80
$2\Delta(0)$ (meV)	$1.96 \pm 0.19$	$1.18 \pm 0.19$	$1.17 \pm 0.18$	$0.99 \pm 0.28$	$1.69 \pm 0.11$
$2\Delta(0)/k_B T_c$	$3.17 \pm 0.4$	$3.25 \pm 0.4$	$3.35 \pm 0.4$	$1.58 \pm 0.6$	$2.82 \pm 0.2$

inverso de la temperatura. La pendiente de estas curvas está relacionada con la brecha por medio de la Ecuación (1-38). Los valores obtenidos de la brecha superconductor,  $2\Delta(0)$  y el cociente  $2\Delta(0)/k_B T_c$  se presentan en la Tabla 4-8. Los valores de  $2\Delta(0)/k_B T_c$  disminuyen de 3.17 para la muestra realizada sin Cu hasta 1.58 para la muestra con un contenido de Cu de  $x=0.3$ , este valor aumenta a 2.82 para  $x=0.4$ . Estos valores son menores al valor teórico que predice BCS  $2\Delta(0)/k_B T_c=3.52$  indicando que el sistema superconductor  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$  presenta un acoplamiento electrónico débil. Al igual que en el sistema  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$  los valores obtenidos de  $2\Delta(0)/k_B T_c$  se pueden comparar con los de los superconductores no centro simétricos  $\text{Nb}_{0.18}\text{Re}_{0.82}$  (3.67) [13],  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  (4.02) [23],  $\text{Mg}_{10}\text{Ir}_{19}\text{B}_{16}$  (3.59) [45] y  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  (3.53) [32].

La constante de acoplamiento electrón-fonón,  $\lambda_{e-f}$  se determinó a través de la ecuación de Mc Millan (Ecuación 1-43). Los valores obtenidos para este sistema varían entre 0.83 y 0.78, con lo que se puede considerar que en el sistema  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$  se presenta una interacción electrón-fonón intermedia. Este resultado es similar al obtenido en el sistema  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$ .

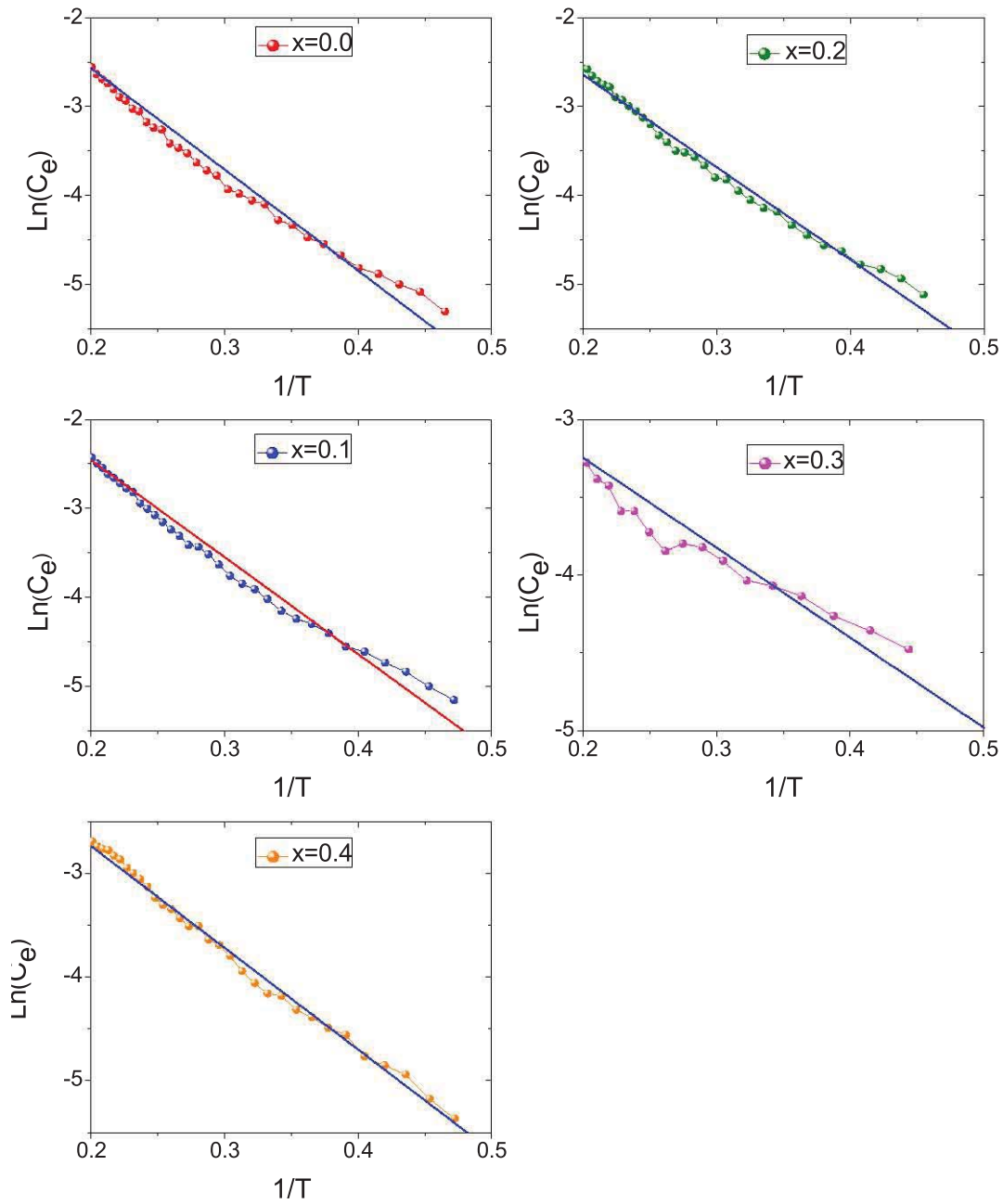


Figura 4-27: Logaritmo del calor específico electrónico como función del inverso de la temperatura de las muestras  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$  con diferentes contenidos de Cu. La línea recta es el mejor ajuste de los datos a temperaturas menores de  $T_c$ , de la pendiente de esta recta se determina el valor de la brecha.

Para poder establecer si hay una relación entre la brecha superconductora,  $2\Delta(0)$ , la razón  $2\Delta(0)/k_B T_c$  con el contenido de Cu y con la temperatura crítica se presentan en la Figura 4-28 las gráficas de (a) la temperatura crítica obtenida a partir de las medidas de calor específico en función del contenido de Cu, (b) la brecha prohibida al estado superconductor,  $2\Delta(0)$ , en función del contenido de Cu y (c) la razón  $2\Delta(0)/k_B T_c$  en función del contenido de Cu. A partir de estas gráficas se puede decir que la  $2\Delta(0)$  y la  $T_c$  disminuyen, dentro del error experimental para una concentración de  $0.0 \leq x \leq 0.2$ , mientras que la razón  $2\Delta(0)/k_B T_c$  se considera que permanece constante con un valor promedio de 3.26, para las muestras realizadas en el mismo intervalo de concentración de Cu. Las muestras con  $x=0.3$  y  $0.4$  no siguen esta tendencia, debido a que no se conoce la estequiometría del Li en este sistema no se sabe si una ausencia o un exceso del Li genera que se rompa esta tendencia.

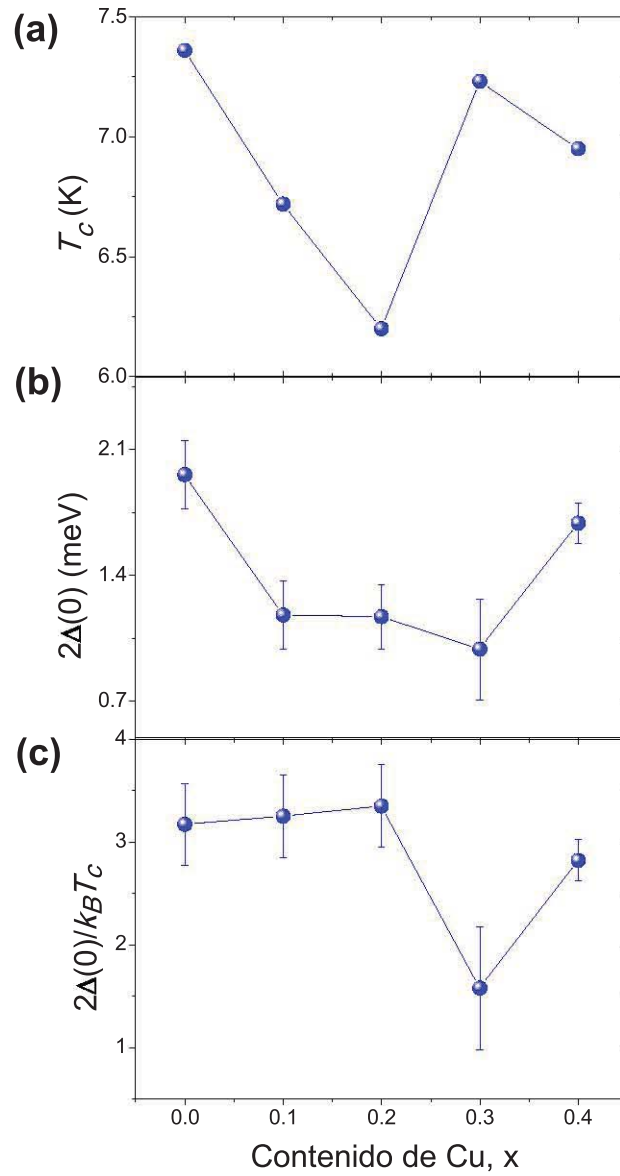


Figura 4-28: (a) Gráficas de (a) la temperatura crítica obtenida a partir de las medidas de calor específico en función del contenido de Cu. (b) la brecha prohibida del estado superconductor,  $2\Delta(0)$ , en función del contenido de Cu. (c) la razón  $2\Delta(0)/k_B T_c$  en función del contenido de Cu.

### 4.3. Semejanzas y diferencias en los sistemas

#### $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$ y $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$

A partir del análisis estructural obtenido por medio de difracción de rayos X y por el método de refinamiento de Rietveld, se obtiene que para el sistema  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$  existe una relación entre el parámetro de red,  $a$ , y la concentración de Ag. El parámetro  $a$  aumenta con el contenido de Ag hasta una concentración de  $x=0.2$ . Las muestras con  $x=0.3$  y  $0.4$  no presentan esta tendencia, lo cual se puede deber a que la Ag no se integró completamente en la estructura. Mientras que para el sistema  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$  no se observa una clara relación entre el parámetro de red y el contenido de Cu. En la Figura 4-18 se puede observar que  $a$  disminuye con el contenido de Cu pero el parámetro de red correspondiente a las muestras con  $x=0.2$  y  $0.3$  aumenta con respecto al valor obtenido para la muestra con  $x=0.1$ .

Dadas las variaciones del parámetro de la celda cristalina con el contenido de Ag se puede proponer que el límite de solubilidad de la Ag está alrededor  $x=0.2$ . En el caso del sistema  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$  resultó más difícil establecer un límite de solubilidad para el Cu. Cabe mencionar que la dificultad para determinar el límite de solubilidad reside principalmente en la resolución del método de difracción, ya que no puede resolver cantidades menores del 4%. Al identificar las fases presentes no se detectó ni Ag ni Cu en los sistemas correspondientes, lo que impidió saber cuando estos elementos empezaron a segregarse. En congruencia con los tamaños atómicos que tienen la Ag y el Cu respecto al Pd, la celda cristalina aumenta su volumen para el caso en que se sustituye el Pd con Ag, mientras que para el caso de la substitución con Cu el volumen disminuye.

Al estudiar el calor específico se encontró que la  $T_c$ , determinada de esta característica, tiene una tendencia al correlacionarla con el contenido de Ag y de Cu; en ambos sistemas la  $T_c$  disminuye hasta un contenido nominal de  $x=0.2$ . Dada esta tendencia y considerando que las muestras con  $x=0.0$ ,  $0.1$  y  $0.2$  presentan la mayor cantidad de fase superconductora, estas tres muestras se consideran representativas de los sistemas en es-

tudio. Cabe mencionar que no se puede conocer la estequiometría del Li en estos sistemas por lo que el aumento en la  $T_c$  (obtenida a partir de las medidas de calor específico) para  $x=0.3$  y  $0.4$  podría estar relacionado con una deficiencia o con un exceso del Li.

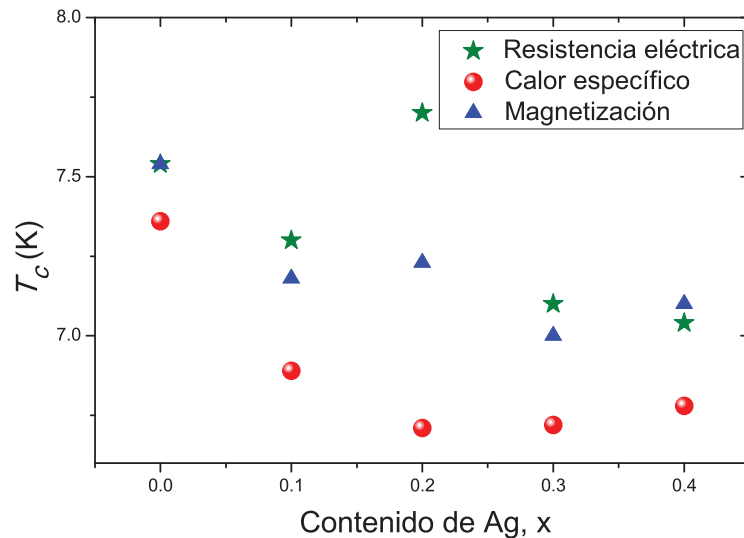


Figura 4-29: Temperatura crítica en función del contenido nominal de Ag. Los diferentes símbolos corresponden a la  $T_c$  obtenida a partir de las medidas de magnetización, resistencia eléctrica y de calor específico.

La temperatura crítica al estado superconductor se obtuvo a partir de las medidas de magnetización, resistencia eléctrica y calor específico. En la Figura 4-29 se muestra la gráfica de la temperatura crítica obtenida a partir de estas tres medidas en función del contenido de Ag. Mientras que la Figura 4-30 corresponde a la gráfica de la temperatura crítica en función del contenido de Cu. De estas gráficas se puede observar que los valores obtenidos de la  $T_c$  para cada concentración varían dependiendo de la medida empleada, esto puede ser debido a que las muestras no son homogéneas. El valor de la  $T_c$  obtenida a partir de las medidas de calor específico disminuye con el contenido de Ag y Cu para una concentración de  $0.0 \leq x \leq 0.2$ . Mientras que la  $T_c$  obtenida a partir de las medidas de magnetización y resistencia eléctrica no presentan una relación con el contenido de Ag en el mismo intervalo.



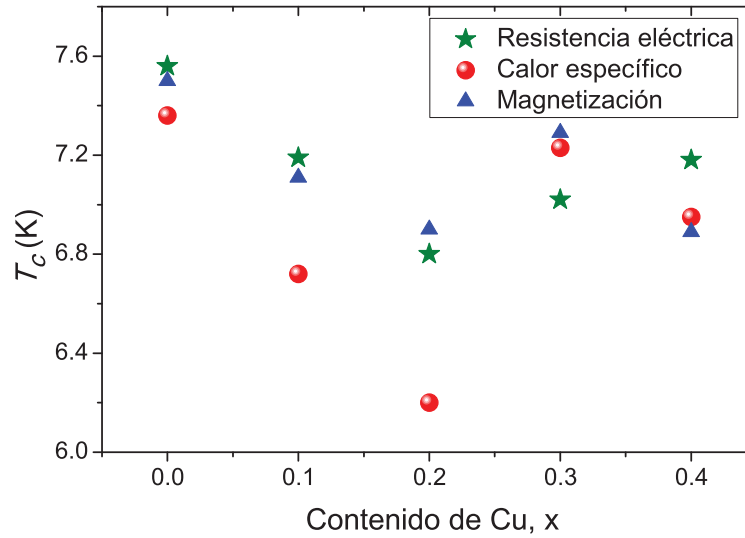


Figura 4-30: Temperatura crítica en función del contenido nominal de Cu. Los diferentes símbolos representan la  $T_c$  obtenida a partir de las medidas de magnetización, resistencia eléctrica y calor específico.

Debido a que la medición del calor específico es una medida de bulto, el valor de la  $T_c$  obtenida se considera como representativa de las muestras con Ag y Cu. Las medidas de magnetización también son medidas de bulto, sin embargo debido a la alta sensibilidad del SQUID y considerando que las muestras en estudio no son homogéneas es probable que existan regiones dentro de las muestras que contengan una  $T_c$  mas alta la cual apantalle las regiones donde la  $T_c$  es más baja. Por otro lado en las medidas eléctricas la corriente puede tomar un camino de percolación en el cual la  $T_c$  no sea la que tenga el valor más representativo de la muestra.

Una de las similitudes que se obtuvo para estos dos sistemas es que los valores obtenidos del campo crítico alto a partir de la ecuación WHH,  $\mu_0 H_{c2}^{WHH}(0)$ , son menores que los del campo límite de Pauli,  $\mu_0 H^{Pauli}$ . Este comportamiento sugiere que para estos dos sistemas no hay formación de pares de Cooper con espines acoplados en estado de triplete. Este comportamiento a su vez es análogo con lo que ocurre en otros superconductores,  $\text{Nb}_{0.18}\text{Re}_{0.82}$ ,  $\text{Mg}_{10}\text{Ir}_{19}\text{B}_{16}$  y  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  que carecen de un centro de inversión de

simetría y no presentan un ordenamiento antiferromagnético ni efectos de correlación electrónica. Cabe mencionar que cuando el valor del campo crítico alto es mayor que el campo límite de Pauli, los espines de algunos pares de Cooper se arreglan en estado de triplete, probablemente debido a la ausencia de inversión de simetría, esto sucede en el superconductor  $\text{CePt}_3\text{Si}$  [14], el cual es un fermion pesado.

Otra similitud entre los sistemas  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$  y  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$  es que presentan una interacción electrón–fonón intermedia y un acoplamiento electrónico débil. Esto último en base al valor que se obtiene de las razones  $2\Delta(0)/k_B T_c$  y  $\Delta C/\gamma T_c$ . Una excepción es la muestra con un contenido nominal de Cu de  $x=0.3$ , en donde según el valor obtenido la interacción electrónica es fuerte.

La sustitución de Ag y Cu en el sitio del Pd puede producir efectos sobre la densidad de estados electrónicos, ya sea produciendo un efecto de presión o incrementando/decrementando el número de portadores de carga. Las medidas de  $C_p(T)$  permitieron la determinación de la  $N(E_F)$ , derivándola del modelo de Sommerfeld. Las Tablas 4-4 y 4-8 presentan los valores obtenidos de  $N(E_F)$ . Para el compuesto  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  el valor obtenido de la  $N(E_F)$  en éste trabajo fue de  $2.43 \text{ eV}^{-1}$ , el cual es cercano al valor obtenido de cálculos teóricos,  $1.33\text{eV}^{-1}$  y  $2.24\text{eV}^{-1}$  [29,30]. Para el compuesto con sustituciones se obtiene que la  $N(E_F)$  se modifica, sin embargo, no hay una tendencia de este parámetro con el contenido de Ag o de Cu. Esta inconsistencia puede ser producida por la contribución al  $C_P$  de la fase secundaria identificada en los dos sistemas, tanto su contribución electrónica como fonónica.

# Capítulo 5

## Conclusiones

Se logró sintetizar los sistemas  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$  y  $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$  con  $x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$  por medio del método de fundición por arco. Es importante mencionar que la sustitución del Pd con Ag y Cu en el compuesto  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  no han sido reportados en la literatura. Los compuestos sintetizados fueron caracterizados estructuralmente mediante difracción de rayos X y análisis por medio del método de Rietveld, lo que permitió obtener los cambios estructurales generados por las sustituciones de Ag y Cu en el sitio del Pd. Las propiedades superconductoras se caracterizaron mediante medidas de magnetización en función de la temperatura, resistencia eléctrica en función de la temperatura y de campo magnético y medidas de calor específico en función de la temperatura. El análisis y discusión de los resultados obtenidos en este estudio permitió llegar a las siguientes conclusiones.

### 5.1. Sistema $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Ag}_x\text{B}$

- El análisis estructural confirmó que la estructura del sistema en estudio es cúbica, con grupo espacial  $P4_332$ . El efecto de la sustitución del Pd por Ag fue incrementar el parámetro de red, consecuentemente el volumen, conforme se aumentó el contenido nominal de Ag.

- A partir de las medidas de calor específico se obtuvo que la  $T_c$  disminuye al aumentar el contenido de Ag para las concentraciones  $0.0 \leq x \leq 0.2$ . Por otro lado se tiene que el parámetro de red,  $a$ , se incrementa con  $x$ . Al correlacionar la  $T_c$  con  $a$  resulta que la  $T_c$  disminuye con el crecimiento de la celda.
- De las curvas de  $R(T, H)$  se determinó el campo crítico alto, a  $T = 0$  K, mediante un ajuste de los datos empleando el modelo de WHH y de G-L. El análisis mostró que el efecto de sustituir el Pd con Ag es disminuir el campo crítico alto en la medida en que se incrementa la Ag, hasta un contenido nominal de Ag de  $x=0.2$ .
- El valor del  $\mu_0 H^{Pauli}(0)$  aumenta mientras que la  $T_c$  disminuye para concentraciones de  $0.0 \leq x \leq 0.2$ . Debido a que  $\mu_0 H^{Pauli}(0)$  es mayor a  $\mu_0 H^{WHH}(0)$  y  $\mu_0 H^{G-L}(0)$  se puede inferir que la disminución de la  $T_c$  se debe al rompimiento de pares por la presencia del  $\mu_0 H^{Pauli}(0)$  tan alto. Adicionalmente, esta condición indica que en este sistema la formación de pares de Cooper en un estado de triplete es poco probable.
- La brecha prohibida superconductora de las muestras, con contenido nominal de Ag,  $0.0 \leq x \leq 0.2$ , aumenta con el contenido de Ag y como la  $T_c$  disminuye al aumentar el contenido de Ag, al correlacionar  $2\Delta(0)$  con  $T_c$  se tiene que  $2\Delta(0)$  aumenta al disminuir la  $T_c$ . Consecuentemente la razón  $2\Delta(0)/k_B T_c$  también aumenta al disminuir la  $T_c$ . El comportamiento de  $2\Delta(0)$  en función de  $T_c$  es anómalo ya que no sigue la predicción de la teoría BCS. Además, de los valores obtenidos para la razón  $2\Delta(0)/k_B T_c$  se puede decir que en este sistema el acoplamiento electrónico es débil.
- Los valores obtenidos de la razón  $\Delta C/\gamma T_c$  en este sistema son menores a lo predicho por la teoría BCS, lo cual indica que presentan una interacción electrónica débil. Sin embargo  $\Delta C/\gamma T_c$  no presenta una relación en función del contenido de Ag.
- Tanto la constante de acoplamiento electrón-fonón como la longitud de coherencia,

determinadas en esta sistema, se mantienen practicamente constantes. Se deduce que la sustitución del Pd con Ag no afecta estos parámetros. Dados los valores obtenidos de la constante de interacción electrón–fonón se puede decir que el acoplamiento es intermedio.

## 5.2. Sistema $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{Cu}_x\text{B}$

- A partir del análisis estructural realizado se obtuvo que el efecto de sustituir Pd por Cu fue de disminuir el parámetro de red,  $a$ , a su vez el volumen disminuyó al aumentar el contenido de Cu.
- La  $T_c$  obtenida a partir de las medidas magnéticas, eléctricas y de calor específico disminuye al aumentar el contenido de Cu para una concentración de  $0.1 \leq x \leq 0.2$ .
- Por medio de las curvas  $R(T, H)$  se obtuvo el campo crítico alto a  $T=0$  K empleando los modelos de G–L y WHH. A partir de estos resultados se obtuvo que la sustitución de Pd por Cu disminuye el campo crítico alto conforme se aumenta la concentración de Cu.
- En este sistema se tiene que el campo límite de Pauli y la temperatura crítica disminuyen con el contenido de Cu para una concentración de  $0.0 \leq x \leq 0.2$ . Además el  $\mu_0 H^{Pauli}(0)$  es mayor que los valores obtenidos de  $\mu_0 H^{WHH}(0)$  y  $\mu_0 H^{G-L}(0)$ . Lo cual indica que no hay formación de pares de Cooper con espines acoplados en estado de triplete.
- La brecha prohibida del estado superconductor,  $2\Delta(0)$ , y la temperatura crítica,  $T_c$ , disminuyen con el contenido de Cu para una concentración de  $0.0 \leq x \leq 0.2$ . Al correlacionar  $2\Delta(0)$  con  $T_c$  se tiene que  $2\Delta(0)$  disminuye al disminuir la  $T_c$ . Mientras que la razón  $2\Delta(0)/k_B T_c$  permanece constante para el mismo intervalo de concentraciones. Los valores obtenidos de  $2\Delta(0)/k_B T_c$  indican que para este sistema

el acoplamiento electrónico es débil. El comportamiento de  $2\Delta(0)$  en función de la  $T_c$  siguen un comportamiento de acuerdo a lo predicho por BCS.

- La razón  $\Delta C/\gamma T_c$  no presenta una relación con el contenido de Cu, sin embargo los valores obtenidos para este sistema son menores a lo predicho por la teoría BCS, con excepción de la muestra con  $x=0.3$  en donde se sugiere una interacción electrónica fuerte.
- Los valores obtenidos de la constante de interacción electrón–fonón indican que la interacción electrón–fonón es intermedia para este sistema. La sustitución de Cu en este sistema no afectó los valores obtenidos de la constante de interacción electrón–fonón y de la longitud de coherencia ya que permanecen prácticamente constantes.

# Bibliografía

- [1] L. P. Gor'kov and E. I. Rashba, Phys. Rev. Lett. **87**, 037004 (2001).
- [2] H. Shimahara, Phys. Rev. B **62**, 3524 (2000).
- [3] V. P. Mineev and K. V. Samokhin, Phys. Rev. B **75**, 184529 (2007).
- [4] E. Bauer *et al.*, Phys. Rev. Lett. **92**, 027003 (2004).
- [5] N. Kimura *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 247004 (2005).
- [6] I. Sugitani *et al.*, Journal of the Physical Society of Japan **75**, 043703 (2006).
- [7] G. Amano, S. Akutagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu, Journal of the Physical Society of Japan **73**, 530 (2004).
- [8] W. Martienssen and H. Warlimont, *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data* (Springer, Berlín, 2005).
- [9] A. Clogston, Phys. Rev. Lett. **9**, 266 (1962).
- [10] B. S. Chandrasekhar, Appl. Phys. Lett. **1**, 7 (1962).
- [11] E. Helfand and N. R. Werthamer, Phys. Rev. **147**, 288 (1966).
- [12] N. R. Werthamer, E. Helfand, and P. C. Hohenberg, Phys. Rev. **147**, 295 (1966).
- [13] A. B. Karki *et al.*, Phys. Rev. B **83**, 144525 (2011).

- 
- [14] T. Takeuchi *et al.*, Journal of the Physical Society of Japan **76**, 014702 (2007).
- [15] W. Missner and R. Ochsenfeld, Naturwiss **21**, 787 (1933).
- [16] H. Fröhlich, Phys. Rev. **79**, 845 (1950).
- [17] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **106**, 162 (1957).
- [18] D. Landau and E. Lifshitz, *Statistical Physics* (Pergamon, London, 1959).
- [19] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics* (John Wiley & Sons, New York, 1985).
- [20] A. B. Karki *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 064512 (2010).
- [21] W. L. McMillan, Phys. Rev. **167**, 331 (1968).
- [22] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, 2nd ed. (Dover, New York, 2004).
- [23] A. B. Karki *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 064512 (2010).
- [24] U. Eibestein and W. Jung, J. Solid State Chem. **133**, 21 (1997).
- [25] K. Togano *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 247004 (2004).
- [26] M. Sardar and D. Sa, Physica C: Superconductivity **411**, 120 (2004).
- [27] T. Yokoya *et al.*, Phys. Rev. B **71**, 092507 (2005).
- [28] M. Nishiyama, Y. Inada, and G.-q. Zheng, Phys. Rev. B **71**, 220505 (2005).
- [29] S. Chandra, S. M. Jaya, and M. Valsakumar, Physica C: Superconductivity **432**, 116 (2005).
- [30] K.-W. Lee and W. E. Pickett, Phys. Rev. B **72**, 174505 (2005).
- [31] S. Bose and E. Zijlstra, Physica C: Superconductivity **432**, 173 (2005).



- 
- [32] H. Takeya *et al.*, Phys. Rev. B **72**, 104506 (2005).
- [33] H. Takeya, M. ElMassalami, S. Kasahara, and K. Hirata, Phys. Rev. B **76**, 104506 (2007).
- [34] P. Badica, T. Kondo, and K. Togano, Journal of the Physical Society of Japan **74**, 1014 (2005).
- [35] L. Li, K. Nishimura, J. Ishiyama, and K. Mori, Physica C: Superconductivity **468**, 244 (2008).
- [36] P. Badica, T. Kondo, T. N. Y. Kudo, S. Orimo, and K. Togano, Appl. Phys. Lett. **85**, 4433 (2004).
- [37] R. Young, *The Rietveld Method* (Oxford, New York, 1993).
- [38] L. Lutterotti and S. Gialanella, Acta Mater. **46**, 101 (1997).
- [39] T. Mochiku *et al.*, Physica C **445–448**, 57 (2006).
- [40] A. R. Denton and N. W. Ashcroft, Phys. Rev. A **43**, 3161 (1991).
- [41] P. Badica, T. Kondo, and K. Togano, Journal of the Physical Society of Japan **74**, 1014 (2005).
- [42] A. Mani *et al.*, Physica C: Superconductivity **433**, 139 (2005).
- [43] G. Bao, S. Harada, and G.-q. Zheng, J. Phys.: Conference Series **391**, 012084 (2012).
- [44] H. Q. Yuan, M. B. Salamon, P. Badica, and K. Togano, Physica B **403**, 1138 (2008).
- [45] T. Klimczuk, F. Ronning, V. Sidorov, R. J. Cava, and J. D. Thompson, Phys. Rev. Lett. **99**, 257004 (2007).
- [46] H. Takeya *et al.*, Physica B: Condensed Matter **403**, 1078 (2008), Proceedings of the International Conference on Strongly Correlated Electron Systems.

- 
- [47] H. Takeya, S. Kasahara, M. El Masalami, K. Hirata, and K. Togano, *Physica C* **463–465**, 111 (2007).

# Apéndice A

## Refinamientos Rietveld

En este Apéndice se presentan los refinamientos Rietveld de los patrones de difracción obtenidos de las muestras en estudio, con excepción de las muestras  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  y  $\text{Li}_2\text{Pd}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{B}$  que se presentaron en los Capítulos 7 y 8 respectivamente.

## A. Refinamientos Rietveld

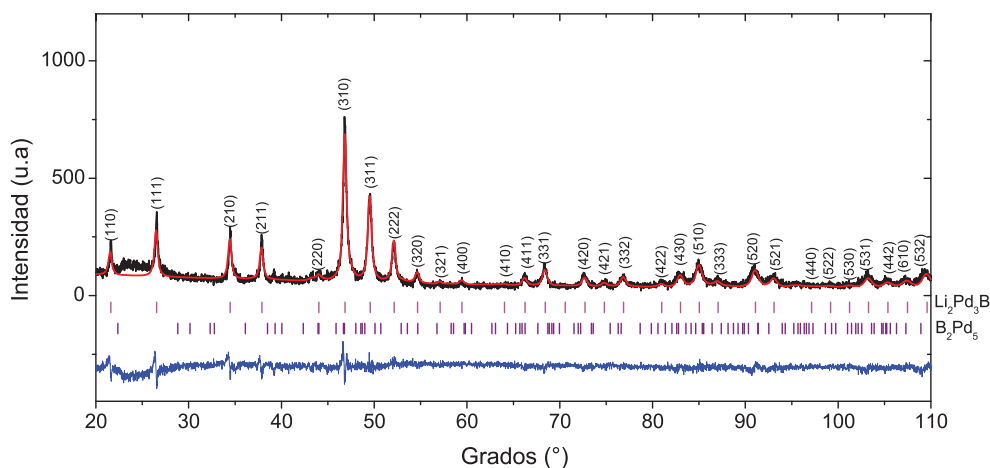


Figura A-1: Refinamiento del patrón de difracción del compuesto  $\text{Li}_2\text{Pd}_{2.9}\text{Ag}_{0.1}\text{B}$ . Medidas en un intervalo  $2\theta$  de  $20^\circ$ - $110^\circ$  en un paso de  $0.015^\circ$  durante 13 horas. Las barras verticales indican las reflexiones de Bragg de las fase  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  y  $\text{B}_2\text{Pd}_5$ . La diferencia entre el patrón de difracción experimental (línea negra) y el calculado (línea roja) se muestra en la parte inferior.

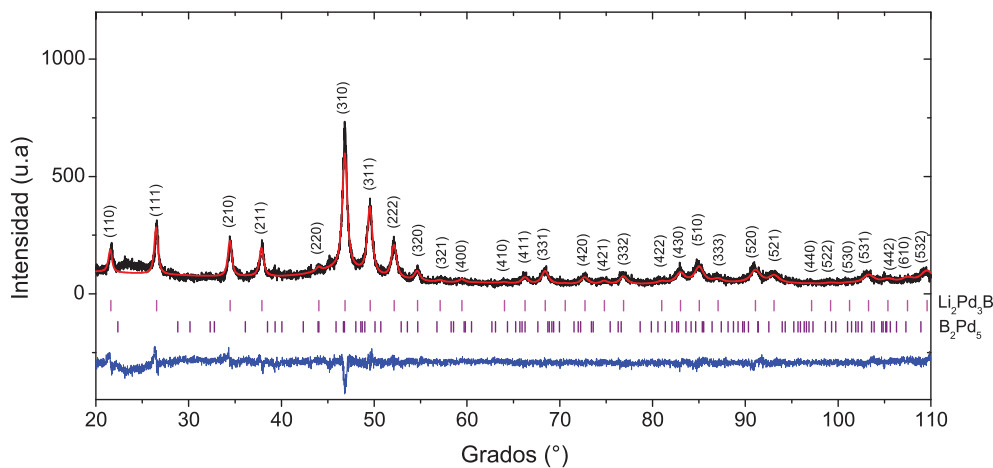


Figura A-2: Refinamiento del patrón de difracción del compuesto  $\text{Li}_2\text{Pd}_{2.8}\text{Ag}_{0.2}\text{B}$ . Medidas en un intervalo  $2\theta$  de  $20^\circ$ - $110^\circ$  en un paso de  $0.015^\circ$  durante 13 horas. Las barras verticales indican las reflexiones de Bragg de las fase  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  y  $\text{B}_2\text{Pd}_5$ . La diferencia entre el patrón de difracción experimental (línea negra) y el calculado (línea roja) se muestra en la parte inferior.

## A. Refinamientos Rietveld

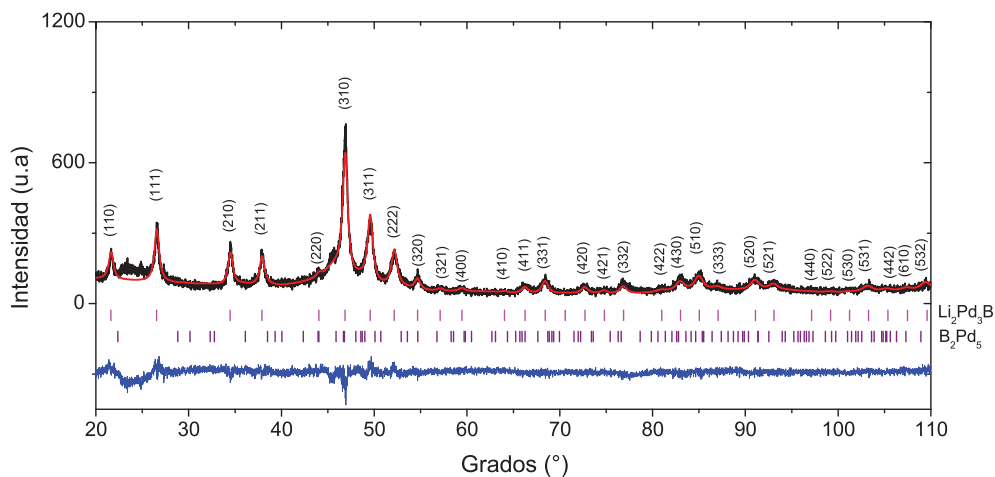


Figura A-3: Refinamiento del patrón de difracción del compuesto  $\text{Li}_2\text{Pd}_{2.7}\text{Ag}_{0.3}\text{B}$ . Medidas en un intervalo  $2\theta$  de  $20^\circ$ - $110^\circ$  en un paso de  $0.015^\circ$  durante 13 horas. Las barras verticales indican las reflexiones de Bragg de las fase  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  y  $\text{B}_2\text{Pd}_5$ . La diferencia entre el patrón de difracción experimental (línea negra) y el calculado (línea roja) se muestra en la parte inferior.

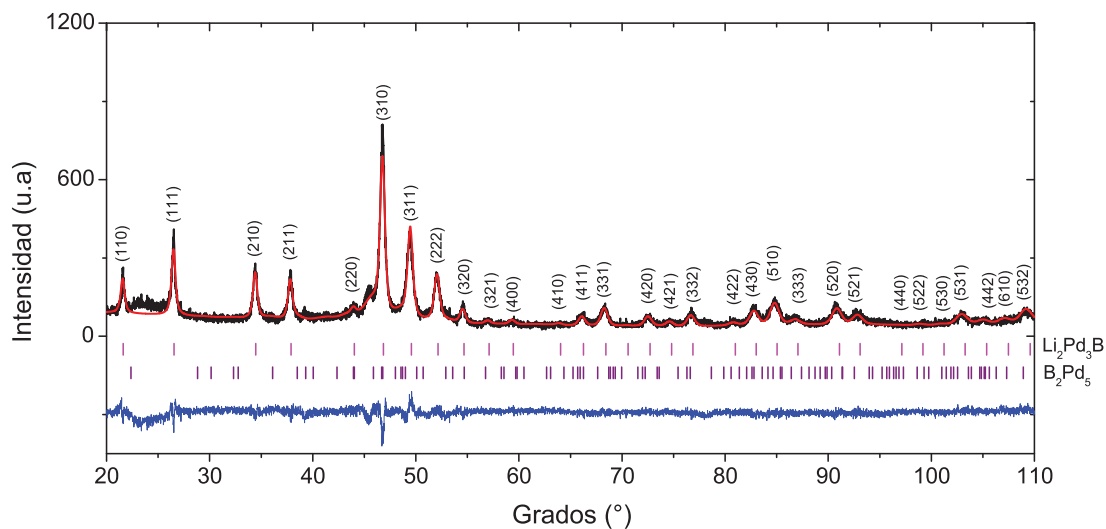


Figura A-4: Refinamiento del patrón de difracción del compuesto  $\text{Li}_2\text{Pd}_{2.6}\text{Ag}_{0.4}\text{B}$ . Medidas en un intervalo  $2\theta$  de  $20^\circ$ - $110^\circ$  en un paso de  $0.015^\circ$  durante 13 horas. Las barras verticales indican las reflexiones de Bragg de las fase  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  y  $\text{B}_2\text{Pd}_5$ . La diferencia entre el patrón de difracción experimental (línea negra) y el calculado (línea roja) se muestra en la parte inferior.

## A. Refinamientos Rietveld

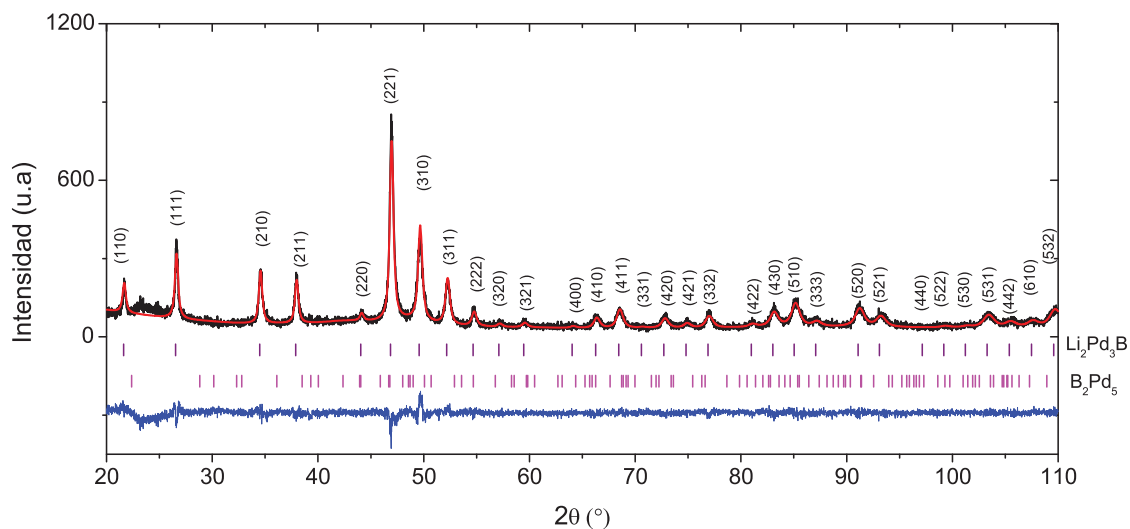


Figura A-5: Refinamiento del patrón de difracción del compuesto  $\text{Li}_2\text{Pd}_{2.9}\text{Cu}_{0.1}\text{B}$ . Medidas en un intervalo  $2\theta$  de  $20^\circ$ - $110^\circ$ , en un paso de  $0.015^\circ$  durante 13 horas. Las barras verticales indican las reflexiones de Bragg de la fase  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ . La diferencia entre los perfiles observados y calculados se muestra en la parte inferior.

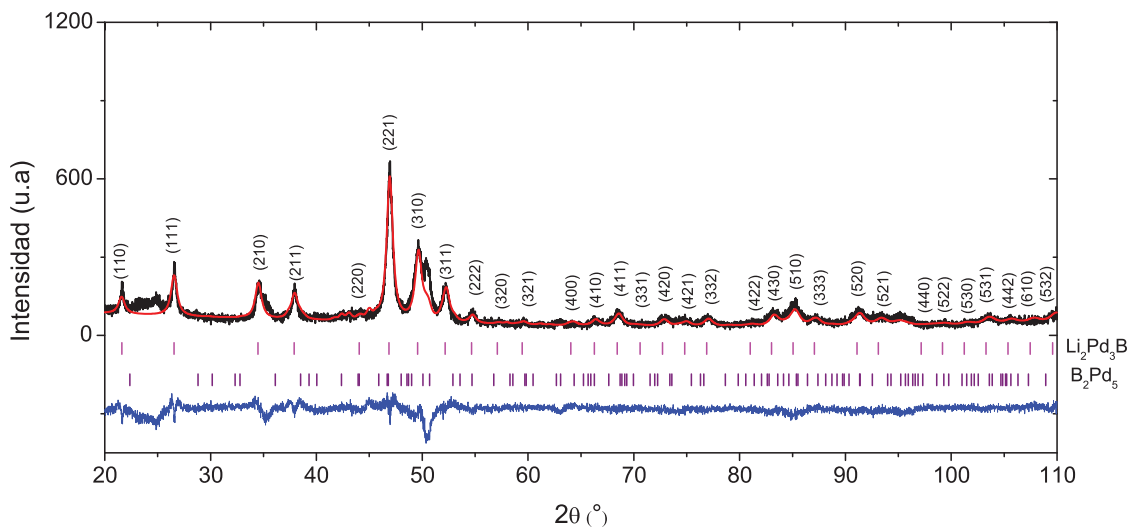


Figura A-6: Refinamiento del patrón de difracción del compuesto  $\text{Li}_2\text{Pd}_{2.7}\text{Cu}_{0.3}\text{B}$ . Las pequeñas barras verticales indican las reflexiones de Bragg de la fase  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ . La diferencia entre los perfiles observados y calculados se muestra en la parte inferior.

## A. Refinamientos Rietveld

---

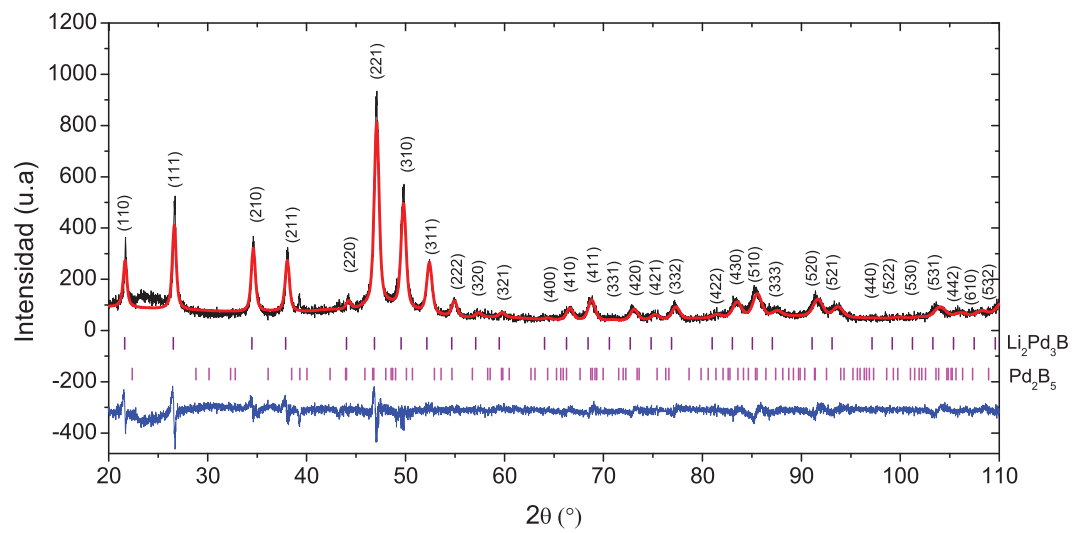


Figura A-7: Refinamiento del patrón de difracción del compuesto  $\text{Li}_2\text{Pd}_{2.6}\text{Cu}_{0.4}\text{B}$ . Las pequeñas barras verticales indican las reflexiones de Bragg de la fase  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ . La diferencia entre los perfiles observados y calculados se muestra en la parte inferior.