



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**Propiedades estructurales y electrónicas de MgB_2 , ZrB_2 y
 ZrB_{12} por difracción de rayos X y espectroscopías de
electrones (XPS y UPS).**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A:

VERÓNICA VÁZQUEZ ACEVES



**DIRECTOR DE TESIS:
FÍS. LÁZARO HUERTA ARCOS
2015**

Ciudad Universitaria, D. F.



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.

1. Datos del alumno

Vázquez
Aceves
Verónica
5522567470
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
406058726

2. Datos del Asesor

Fís.
Lázaro
Huerta
Arcos

3. Datos del sinodal 1

Dr.
Escamilla
Guerrero
Raúl

4. Datos del sinodal 2

M. en C.
Bañuelos
Muñetón
José Guadalupe

5. Datos del sinodal 3

Químico
Canseco
Martínez
Miguel Ángel

6. Datos del sinodal 4

Fís.
Pineda
Santamaría
Juan Carlos

7. Datos del trabajo escrito

Propiedades estructurales y electrónicas de MgB₂, ZrB₂ y ZrB₁₂ por difracción de rayos X
y espectroscopias de electrones (XPS y UPS).
70 p
2015

Índice general

1. Introducción	3
1.1. Estructura Cristalina de los diboruros y dodecaboruros	6
1.1.1. Propiedades electrónicas del MgB_2 , ZrB_2 y ZrB_{12}	8
2. Técnicas de Análisis	11
2.1. Difracción de Rayos X por el método de polvos	13
2.1.1. Refinamiento por el método de Rietveld	15
2.2. Espectroscopia de fotoelectrones por Rayos X (XPS)	15
2.2.1. Instrumentación	20
2.2.2. Interpretación del Espectro	22
2.2.3. Espectroscopia de fotoelectrones por luz Ultravioleta (UPS)	26
3. Resultados y Discusión	29
3.1. Síntesis de la muestra ZrB_{12} a presión atmosférica.	29
3.2. Caracterización estructural	30
3.2.1. Análisis de los patrones de de difracción de Rayos X	30
3.3. Análisis de los espectros de fotoelectrones de rayos X a alta energía (XPS)	31
3.4. Análisis de los espectros a baja energía (Banda de Valencia)	35
4. Conclusiones	41
A. Estructura Cristalina	43
B. Superconductividad	53
B.1. Superconductividad en boruros	57

Capítulo 1

Introducción

Después del descubrimiento en 1986 de la superconductividad de alta temperatura crítica (HTS) en los llamados cupratos, que se caracterizan por su estructura laminar con planos de CuO_2 , se realizaron grandes esfuerzos por fabricar nuevos cupratos con temperaturas de transición cada vez mayores. Sin embargo, algunos grupos de investigación siguieron buscando superconductividad en otros materiales y es así como en el año 2001 un grupo en Japón publicó en la revista Nature un artículo titulado "Superconductividad a 39K en el diboruro de magnesio" [4]. Este descubrimiento atrajo inmediatamente la atención de la comunidad científica, pues ya desde los 1950's los compuestos tipo MeB_2 ($\text{Me} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Y}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Hf}, \text{y Ta}$) habían sido estudiados [5],[6],[7], sin embargo, debido a este descubrimiento un nuevo interés surgió por estudiar estos materiales tanto a presión atmosférica como a alta presión. Entre los posibles candidatos a ser superconductores estaban el basado en Nb, Zr, Mo y Ta debido a que presentaban una razón electrón/átomo cercana a [8],[9],[10], valor muy similar al observado en otros materiales superconductores intermetálicos.

Los primeros estudios se realizaron en 1970 por Cooper et al. [8], ellos reportaron que el exceso de boro en los diboruros de niobio y molibdeno, ($\text{NbB}_{2.5}$, $\text{MoB}_{2.5}$) mostraban superconductividad a 6.4 K y 8.1 K respectivamente, sin embargo no observaban superconductividad en NbB_2 y MoB_2 . Recientes estudios realizados por el grupo de Akimitsu et al. [8], reportan superconductividad a 5.2 K en NbB_2 e indican que las muestra ricas en boro conducen a T_c 's mas altas; sin embargo no observan superconductividad en el MoB_2 y $\text{MoB}_{2.5}$, éste tipo de compuestos ha sido objeto de intenso trabajo con el fin de descubrir el origen de su superconductividad. En la figura 1, se muestra una gráfica con la historia de la superconductividad.

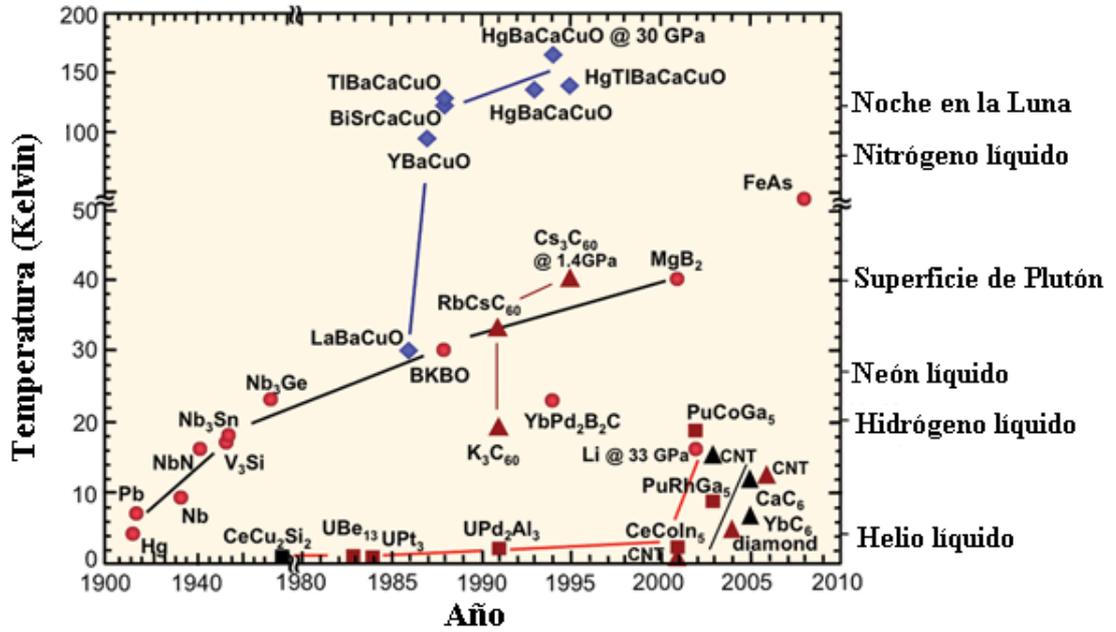


Figura 1.1: Historia de la superconductividad.

En los boruros, las propiedades cristaloquímicas y electrónicas dependen de dos parámetros: la razón atómica B/Me (B: número de átomos de boro; Me: número de átomos de metales de transición), y el número de los electrones d o f de los átomos de los elementos de transición. Cuando la razón B/Me es pequeña (por ejemplo en Me_2B o MeB) las propiedades estarán determinadas principalmente por los enlaces Me-Me, donde el número de electrones d juegan un papel importante; mientras que cuando la razón B/Me es grande (por ejemplo en MeB_2 , MeB_6 o MeB_{12}), el rol de los enlaces B-B es más importante, como es el caso del MgB_2 y, en general, de los diboruros con fórmula MeB_2 [10]. Para altos contenidos de boro, los átomos del boro revelan una tendencia a formar conglomerados, por ejemplo forman arreglos octaédricos B_6 en los compuestos MeB_6 , icosaédricos B_{12} en la fase β -romboédrica del boro y cubo- octaédricos B_{12} en los compuestos intermetálicos MeB_{12} . Las propiedades físicas de estos materiales son peculiares, algunos hexaboruros MeB_6 y dodecaboruros MeB_{12} con $\text{Me} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Zr}$ ($T_c = 6 \text{ K}$), $\text{La}, \text{Lu}, \text{Th}$ son superconductores [11][12], mientras que los hexaboruros (T.R.) B_6 con T.R. = $\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ son ferromagnéticos o antiferromagnéticos [13].[14].

En este trabajo se propone: a) sintetizar el compuesto ZrB_{12} , b) medir

los parámetros de red de la celda unitaria de los diboruros MgB_2 , ZrB_2 y del dodecaboruro ZrB_{12} , c) identificar los estados químicos de los elementos que los componen; para posteriormente establecer si existe un mecanismo de transferencia de carga entre el boro y los metales magnesio y zirconio; por último d) establecer alguna correlación, si existe, entre cambios del volumen y transferencia de carga.

Para realizar este trabajo, el compuesto ZrB_{12} se sintetiza por medio de la técnica de horno de arco. La fase cristalina será identificada mediante la técnica de difracción de rayos X por el método de polvos, posteriormente se analizarán los difractogramas de rayos X con el programa Celref para determinar los parámetros de red de los compuestos. Se identificarán los estados químicos y las propiedades electrónicas mediante la técnica de espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (XPS) y espectroscopia de fotoelectrones por rayos ultravioleta (UPS). Los espectros obtenidos serán analizados utilizando el programa SDP v 4.1.

En el capítulo 1 se describe la estructura cristalina de los boruros y dodecaboruros, así como las propiedades electrónicas de los compuestos a estudiar.

En el capítulo 2 se describen los principios físicos en los que se basan las técnicas de análisis que fueron usadas así como su descripción. En el capítulo 3 se describe el proceso de síntesis del compuesto ZrB_{12} y se exponen los resultados obtenidos de los análisis, en particular se presentan los espectros de difracción de los Rayos X con sus respectivos refinamientos por el método de Rietveld y se hace un análisis de sus características estructurales. Se muestran y analizan los espectros obtenidos por XPS y UPS, los cuales dan información acerca de los niveles de energía y la banda de valencia. Por último en el capítulo 4 se dan las conclusiones del presente trabajo.

1.1. Estructura Cristalina de los diboruros y dodecaboruros

El diboruro de magnesio MgB_2 , tiene una estructura hexagonal tipo AlB_2 , grupo espacial $\text{P6}/\text{mmm}$ (191), con parámetros de red experimentales $a = 3.084 \text{ \AA}$ y $c = 3.522 \text{ \AA}$, con la razón $c/a = 1.142$. Las posiciones de los átomos dentro de la celda primitiva son: Mg en $(0,0,0)$ y B en $(1/3, 2/3, 1/2)$, $(2/3, 1/3, 1/2)$, las cuales están en unidades de los parámetros de la celda. Los átomos de boro se ordenan en capas de tipo grafito, con capas paralelas de magnesio intercaladas entre ellas (ver figuras 1.2 y 1.3). Cada átomo de magnesio tiene doce átomos de boro como primeros vecinos, seis en el plano superior y seis en el plano inferior. En el plano de los átomos de boro cada uno de ellos está rodeado por un triángulo equilátero de átomos. Para formar la celda unitaria se necesitan dos capas de magnesio y una de boro, perpendiculares al eje de c . Similar al grafito, MgB_2 exhibe una fuerte anisotropía en la longitud de los enlaces B-B: la distancia entre los planos de boro es mucho más grande que la distancia entre los átomos de boro del plano.

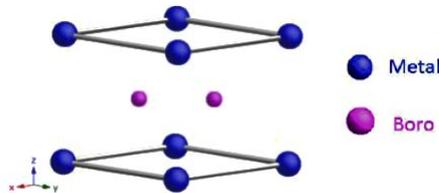


Figura 1.2: Celda unitaria hexagonal, estructura cristalina tipo AlB_2 con grupo espacial $\text{P6}/\text{mmm}$.

El poliedro básico de la fase cubica ZrB_{12} (tipo UB12, grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) son grupos (cluster) poliatómicos con simetría icosaédral B12. La estructura de estos dodecaboruros puede representarse formalmente como una estructura simple del tipo NaCl en la cual los átomos de zirconio ocupan los sitios de sodio, mientras que los icosaedros B12 se centran en los sitios de cloro (ver figura 1.4) [16]. La celda unitaria contiene 52 átomos ($Z = 4$) con las siguientes coordenadas: 4Zr (a) 0, 0, 0; 48B (i) $1/2, x, x$ ($x = 0,166$). El ZrB_2 tiene estructura hexagonal con grupo espacial $\text{P6}/\text{mmm}$, su estructura se muestra en la figura 1.5.

1.1. ESTRUCTURA CRISTALINA DE LOS DIBORUROS Y DODECABORUROS⁷

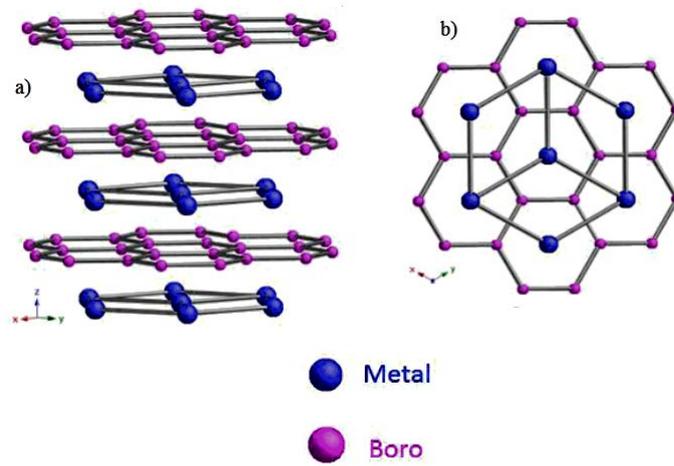


Figura 1.3: a) Capas de empaquetamiento compacto del metal alternadas con capas de boro, b) Vista sobre eje z, arreglo tipo grafito: Panal de Abeja.

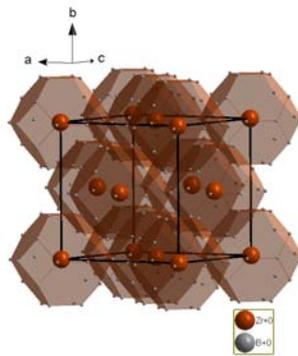


Figura 1.4: Estructura cristalina del ZrB_{12}

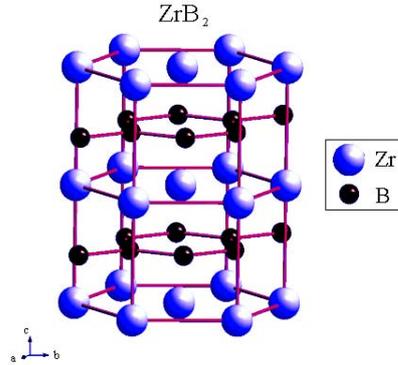


Figura 1.5: Estructura cristalina del ZrB₂

1.1.1. Propiedades electrónicas del MgB₂, ZrB₂ y ZrB₁₂

Los materiales, MgB₂, ZrB₂ y ZrB₁₂ son una interesante mezcla de especies atómicas. El boro en estos materiales es un átomo relativamente pequeño con un radio atómico de 0.9 Å y un peso atómico de 10.8 g/mol; su configuración electrónica es [He]2s²2p¹, lo que le da un electrón de valencia menos que el carbono.

El zirconio, por otra parte, es un elemento de transición relativamente grande. El zirconio tiene un radio atómico de 1.6 Å y un peso atómico de 91.2 g/mol, mientras que el magnesio tiene un radio atómico de 1.5 Å y un peso atómico de 24.3 g/mol. La configuración electrónica para estos elementos es: [Kr] 4d²5s² de Zr y [Ne] 3s² para Mg.

De este modo, la especie con Zr tiene dos "s" y dos "d" electrones de valencia para donar a la estructura electrónica del material, mientras que el Mg, solo dos "s".

Es importante conocer la estructura electrónica del MgB₂, ya que según la teoría BCS los parámetros importantes que rigen la superconductividad en un material es qué tan ligeros son los elementos que lo componen, el valor de la densidad de estados al nivel de Fermi y la magnitud del acoplamiento electrón-fonón. Mientras más ligeros sean los elementos, las frecuencias fonónicas son más altas; y si la densidad de estados es alta y se genera un acoplamiento suficientemente fuerte, el material tenderá a presentar el estado superconductor con una temperatura crítica mayor.

1.1. ESTRUCTURA CRISTALINA DE LOS DIBORUROS Y DODECABORUROS⁹

El boro juega un papel importante en el fenómeno de la superconductividad en el MgB_2 , ya que es un elemento con baja masa y los electrones alrededor del nivel de Fermi son predominantemente del B. Los boros se enlazan entre ellos por medio de enlaces covalentes, lo que genera un fuerte acoplamiento electrón-fonón y con enlaces metálicos entre los planos del B y Mg. El MgB_2 es esencialmente un material con comportamiento metálico, cuyos elementos están unidos por enlaces covalentes (B-B) y por enlaces metálicos (B-Mg), además de que los portadores mayoritarios en los planos de boro de este material no son electrones, sino huecos[26][27]. A diferencia del MgB_2 , en el caso del ZrB_2 y ZrB_12 , los portadores de carga son electrones.

Capítulo 2

Técnicas de Análisis

Las técnicas de análisis utilizadas para caracterización de los compuestos de Zr_xB_y consisten en el análisis de espectros de difracción de Rayos X por el método de polvos, espectroscopia de fotoelectrones por Rayos X (XPS) y espectroscopia de fotoelectrones por rayos ultravioleta (UPS). Estas técnicas se basan en dos fenómenos, el primero es la difracción de haces por una red cristalina y el segundo es similar al efecto fotoeléctrico.

Los rayos X tienen una longitud de onda que va de 10 nm a 10^{-3} nm y tienen una energía de entre 100 eV a 10 MeV. Fueron descubiertos a finales del año 1895 por el físico alemán Wilhelm Konrad Roentgen, quien los llamó así debido a que desconocía la naturaleza de dicha radiación. Por otra parte, los rayos ultra violeta tienen una energía de entre 5eV y 100eV y fueron descubiertos por Johann Wilhelm Ritter en 1801.

Se utiliza éste intervalo de radiaciones ya que una red cristalina difractará un haz de radiación electromagnética si su longitud de onda es del orden de las constantes de la red y así es posible conocer la geometría de dicha red. La relación entre el espectro de difracción de rayos X y la geometría de la estructura cristalina está dada por la ley de Bragg, mientras que para XPS y UPS la interacción de la radiación electromagnética con la muestra por medio de efecto fotoeléctrico, dará información de niveles de energía, composición y estado químico de la muestra irradiada.

Ley de Bragg

En 1913 William Lawrence Bragg demostró que la difracción de Rayos X por un sólido cristalino se puede explicar fácilmente considerando su estruc-

tura como una red de difracción tridimensional.

Cuando un haz de rayos X con longitud de onda λ incide sobre planos paralelos de átomos en un cristal, éste se refleja de forma especular, es decir el ángulo de incidencia es igual al de reflexión y solo una pequeña fracción del haz incidente es reflejado. Los haces difractados interfieren entre si constructiva o destructivamente dependiendo de la fase que tengan, si la diferencia de fases es un múltiplo entero de la longitud de onda $n\lambda$ la interferencia es constructiva, de otro modo la interferencia será destructiva.

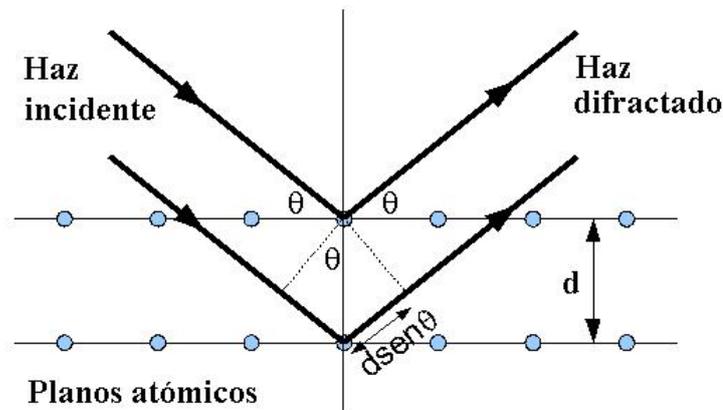


Figura 2.1: Esquema de la Ley de Bragg.

De la figura (2.1) se observa que la diferencia de camino recorrido entre los dos haces reflejados es $2d \sin(\theta)$ en donde d es la distancia interplanar, por lo que para que haya interferencia constructiva se debe cumplir:

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (2.1)$$

La periodicidad de la red en un cristal es lo que permite que la ley de Bragg sea válida y aunque para todos los planos del cristal la reflexión es especular, solo para ciertos valores de θ las reflexiones provenientes de todos los planos paralelos estarán en fase y se tendrá un haz intenso de rayos reflejados. Hay que notar que esto se cumple para longitudes de onda $\lambda \leq 2d$ por lo que no se puede utilizar luz visible para generar reflexión de Bragg.

Efecto Fotoeléctrico

El efecto fotoeléctrico fue descubierto por Hertz en el año de 1887. Hertz observó que el arco que salta entre dos electrodos conectados a alta tensión alcanza distancias mayores al ser iluminado con luz ultravioleta que cuando se deja en la obscuridad, Hertz atribuyó éste fenómeno a la radiación externa, sin embargo no había explicación al fenómeno. No fue sino hasta 1905 que Einstein dio una interpretación cuántica al efecto fotoeléctrico explicando que la luz se transporta en 'paquetes' llamados fotones y la energía de éstos depende de la frecuencia de acuerdo a la siguiente relación:

$$E = h\nu \quad (2.2)$$

en donde h es la constante de Planck ($h = 6.6260 \times 10^{-34}$ Js) y ν es la frecuencia de la luz.

El efecto fotoeléctrico es un fenómeno que consiste básicamente en la emisión de electrones por un metal al someterlo a radiación electromagnética, es decir luz. El fotón incidente cede toda su energía a un electrón de la superficie metálica, si la energía es suficiente el electrón sale del metal con una energía cinética E_k dada por la ecuación (2.3) en donde ϕ es la energía (característica de cada metal) necesaria para que un electrón escape del nivel de Fermi al nivel de vacío y se denomina función de trabajo. Al electrón emitido se le llama fotoelectrón.

$$E_k = h\nu - \phi \quad (2.3)$$

Si la energía del fotón incidente es menor que ϕ entonces ningún electrón será emitido ya que no tendrá energía suficiente para escapar de la superficie del metal.

2.1. Difracción de Rayos X por el método de polvos

La caracterización de la estructura cristalina de los compuestos ZrB_2 , ZrB_{12} y MgB_2 se realizará mediante análisis de difracción de rayos X (r-x). Para determinar si las estructuras de las muestras obtenidas corresponden a las estructuras de interés, es necesario obtener los difractogramas de cada una de ellas. Estos patrones de difracción se compararán con los espectros reportados en la base de datos del equipo de rayos x (International Centre for

Diffraction Data (ICDD)) [49]. Se utilizará un difractómetro marca Siemens modelo D5000 y un equipo Phillips D8 (ver figura 2.2), que trabaja con radiación $CoK_{\alpha 1}$ de longitud de onda de 1.79030 \AA y $CuK_{\alpha 1}$ de longitud de onda de 1.54051 \AA respectivamente, con una resolución de 0.001° , usando un filtro de Ni. Las intensidades se midieron en pasos de 0.02° durante 13 h en el intervalo 2θ de $6^\circ - 120^\circ$ a temperatura ambiente.



Figura 2.2: Difractómetros de rayos X: D5000 izquierda y D8 derecha.

Los datos son una gráfica de la intensidad de los picos como función del ángulo de dispersión 2θ , el espectro resultante es un mapa de la red recíproca del cristal.

Para el método de polvos es necesario que la muestra sea molida y que el tamaño de las partículas sea de entre $0.5 \mu\text{m}$ a $5\mu\text{m}$ con el fin de tener muchos cristales pequeños orientados al azar para que el patrón de difracción se reproduzca correctamente. Ésta técnica tiene para las intensidades de los picos, un error del 1% si se trata de una sola fase, si hay más fases presentes en la muestra, el error va como el inverso a su proporción; es decir, que mientras menos proporción haya de alguna fase, el error será más grande.

Una vez obtenido el patrón de difracción, la determinación de las estructuras cristalinas se realizara por medio de un refinamiento simultaneo del patrón de difracción completo y de la estructura cristalina, mejor conocido

por el método de refinamiento de Rietveld.

2.1.1. Refinamiento por el método de Rietveld

El método Rietveld es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas, diseñado originalmente para analizar patrones de difracción de neutrones, con el tiempo se ha utilizado en patrones de difracción de rayos x con muy buenos resultados. Este método consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos X utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos.

El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la unidad asimétrica, factores térmicos, etc), microestructurales (concentración, tamaño de cristal, microdeformaciones), e instrumentales (anchura a la altura media del pico de difracción causada por el instrumento, anchura de las rejillas (slits) utilizadas en la medición, tamaño de la muestra irradiada, penetración del haz de rayos-X en la muestra, etc.). Una vez que el ajuste es el óptimo, es posible extraer toda la información cristalográfica (parámetros de red, longitudes de enlace, factores de ocupación.,etc.) de los compuestos bajo estudio.

Los parámetros cristalográficos de los compuestos se refinaron mediante el programa de Celref (programa para la determinación precisa de los parámetros de red). Una de las características importantes de este programa, es que puede refinar automáticamente los parámetros de red a partir de las posiciones de las reflexiones del patrón de difracción de rayos X.

2.2. Espectroscopia de fotoelectrones por Rayos X (XPS)

El desarrollo del XPS como un método sofisticado de análisis es el resultado del trabajo metódico del sueco Kai Siegbahn y sus colegas. Entre 1910 y 1920, H. Robinson obtuvo espectros de la radiación de varios metales excitados por CuK_{α} , los fotoelectrones eran recolectados en placas fotográficas, pero fue hasta 1950 que el físico sueco Kai Siegbahn y sus colaboradores desarrollaron un espectrómetro de alta resolución con rayos β capaz de mostrar más detalles y gracias al desarrollo de la mecánica cuántica a finales de 1920, se pueden interpretar las intensidades de los picos observados como una medida cuantitativa de la composición de la superficie. Para 1967 la técnica

de XPS, llamada originalmente ESCA¹ estaba ya desarrollada y poco tiempo después comenzaron a surgir los primeros instrumentos comerciales. A Siegbahn le dieron el premio nobel en 1981² "por su contribución al desarrollo de la espectroscopia electrónica de alta resolución".

Esta técnica consiste en radiar una muestra con Rayos X monocromáticos y de baja energía para analizar la energía de los electrones fotoemitidos y determinar los elementos presentes en la muestra, la estructura de la banda de valencia y el estado químico de los átomos. Esta técnica tiene una profundidad de análisis de 10 nm aproximadamente, por lo que se considera una técnica de análisis superficial. Comúnmente se utiliza radiación de MgK_α (1253.6 eV) o de AlK_α (1486.6 eV).

Los rayos X incidentes (con energía $h\nu$) provocan efecto fotoeléctrico, es decir, son absorbidos por un átomo de la muestra y ésta emite fotoelectrones que pueden ser de los niveles de valencia (los cuales participan en el enlace químico del átomo) o de niveles atómicos más profundos. Algunos de estos electrones adquieren suficiente energía cinética E_k para salir de la superficie del material y pueden ser detectados, ver figura (2.3). Como cada elemento tiene una energía de enlace E_B característica asociada a sus niveles atómicos, cada elemento generará un espectro característico de fotoelectrones cuya energía cinética está relacionada con la energía de enlace por medio de la ecuación (2.4).

$$E_k = h\nu - E_B - \phi \quad (2.4)$$

en donde ϕ es la función trabajo del espectrómetro, $h\nu$ la energía de la radiación incidente, E_k la energía cinética E_B la energía de enlace.

La presencia de picos a ciertas energías indican la presencia de un elemento específico, que corresponde al orbital con energía de enlace del átomo correspondiente; mientras que la intensidad de los picos corresponde a la concentración del elemento en una región del material. Para reconocer los elementos presentes en la muestra se utiliza una base de datos que contiene las posiciones de los picos, calibrada de acuerdo a criterios y normas establecidas, generalmente se calibra Au $4f_{7/2}$ en 84.00 eV.

¹Por sus siglas en inglés: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis

²Página web oficial del Premio Nobel, Premio Nobel de Física 1981.

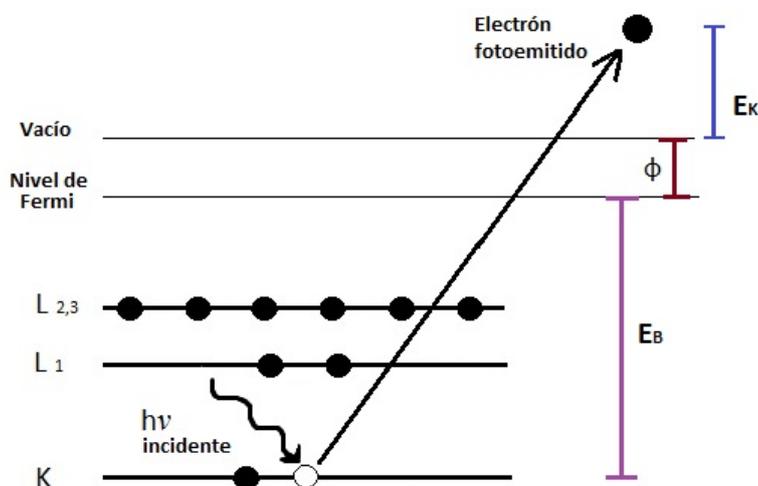


Figura 2.3: Diagrama del proceso de fotoemisión por XPS desde el nivel 1s de un átomo.

Teorema de Koopman

La energía E_B de enlace de un fotoelectrón emitido es la diferencia de energía entre el estado inicial con $n+1$ electrones y el estado final con n electrones:

$$E_B = E_{final(n-1)} - E_{inicial(n)} \quad (2.5)$$

Suponiendo que la distribución espacial de los electrones no dispersados de la muestra es exactamente la misma que antes del proceso de fotoemisión, se puede entonces igualar la energía de enlace E_B con el negativo de la energía del orbital ϵ_k del electrón emitido [72]. Esta aproximación es el teorema de Koopman:

$$E_B \approx -\epsilon_k \quad (2.6)$$

Los valores de ϵ_k se pueden calcular usando el método de Hartree-Fock. Por lo general los valores calculados se desvían de 10 a 30 eV de los valores reales de E_B . Esta diferencia se debe principalmente a que cuando se emite un fotoelectrón, los electrones restantes no quedan congelados en sus posiciones, si no que como el átomo queda ionizado, los demás electrones se re-acomodan para minimizar la energía, esto se llama energía de relajación. Adicionalmente, cantidades como la correlación del electrón y efectos relativistas tampoco se toman en cuenta.

La figura (2.4) se muestra una gráfica de los valores calculados para E_B contra los valores medidos para el nivel 1s del carbón (C) en varias moléculas.

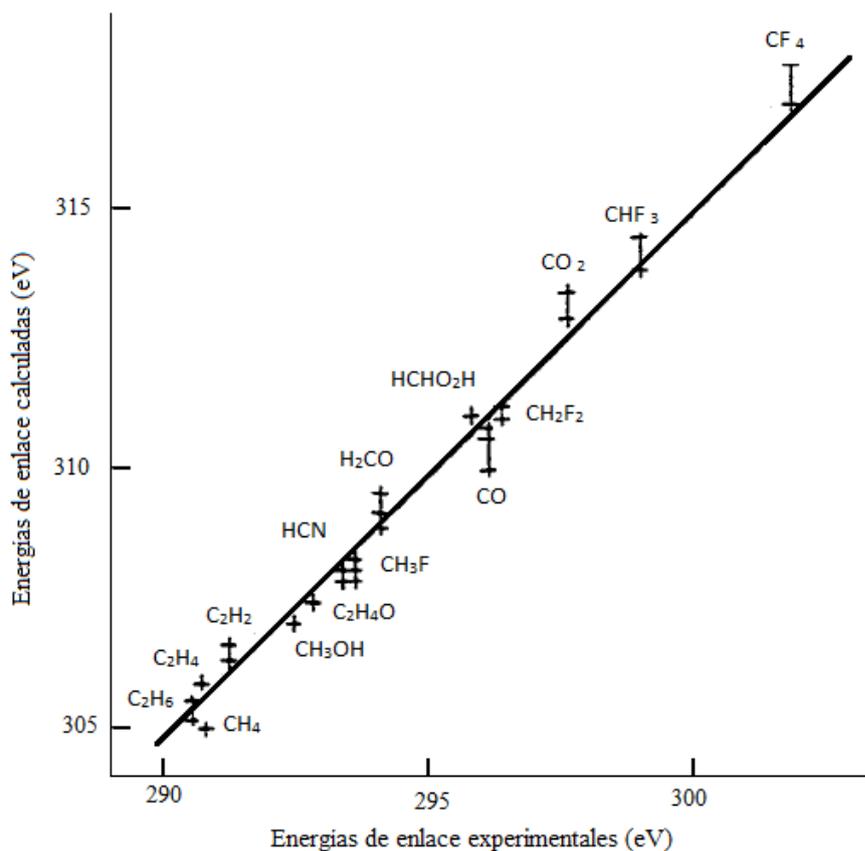


Figura 2.4: Comparación de las energías de enlace obtenidas por XPS para C 1s con las energías calculadas por medio del teorema de Koopman para C.

Camino Libre Medio

El camino a recorrer por los fotoelectrones emitidos, por el hecho de estar dentro de un material sólido, puede verse afectado debido a las varias interacciones generadas por átomos vecinos; por lo que en el proceso de "propagación" del fotoelectrón hasta la superficie del sólido pueden darse los siguientes procesos:

2.2. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES POR RAYOS X (XPS)19

I) El fotoelectrón emitido no experimenta colisiones inelásticas y llega a la superficie con la misma energía cinética con la que fue expulsado del átomo. Son éstos fotoelectrones los que contribuyen a los picos principales en el espectro.

II) El fotoelectrón experimenta algunas colisiones inelásticas y pierde parte de su energía cinética contribuyendo a picos con energías cinéticas más bajas.

III) Después de múltiples colisiones, el fotoelectrón pierde gran cantidad de energía y contribuyen al background del espectro.

IV) El fotoelectrón pierde toda su energía cinética debido a colisiones y no escapa del sólido.

Entonces aunque los rayos X puedan penetrar varias micrómetros en el material y causen emisión de fotoelectrones, sólo los electrones que son emitidos desde la superficie del sólido (aproximadamente a 10 nm de profundidad) contribuirán al espectro de emisión. La distancia promedio que un electrón puede viajar dentro de un sólido sin perder energía se llama *camino libre medio* (λ). Si la magnitud λ es pequeña entonces el fotoelectrón tiene una alta probabilidad de perder energía al viajar una corta distancia dentro del sólido, de la misma manera, si un electrón es dispersado a una distancia λ es probable que no tenga pérdida de energía, mientras que uno dispersado a 10λ probablemente no escape de la superficie; ésto se ilustra en la figura (2.5).

El valor de λ depende del material específico y de la energía cinética de los fotoelectrones, éste valor puede ser medido experimentalmente o bien, calculado. Experimentalmente Seah and Dench, en 1979 [68] y más tarde Gergely G y Jablonski A [67] obtuvieron valores experimentales para λ , mientras que Tanuma, Powell & Penn [69] publicaron en 1994 valores calculados.

Muy frecuentemente la relación entre el camino medio libre con la energía [64] está dada por:

$$\lambda = KE^x \quad (2.7)$$

En donde E es la energía cinética de los electrones, K es un parámetro que depende del sólido y x varía entre 0.5 y 0.7 para muchos materiales, sin embargo para algunos experimentos en materiales orgánicos se puede tener $x > 1$ [71]. En la figura (2.6) se muestra una gráfica del camino libre medio

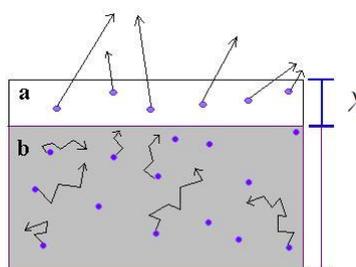


Figura 2.5: Los fotoelectrones emitidos en la región *a* (a profundidad λ) no tendrán pérdida de energía, mientras que los de la región *b* perderán energía debido a choques inelásticos y probablemente no todos los fotoelectrones dispersados escapen a la superficie.

en función de la energía.

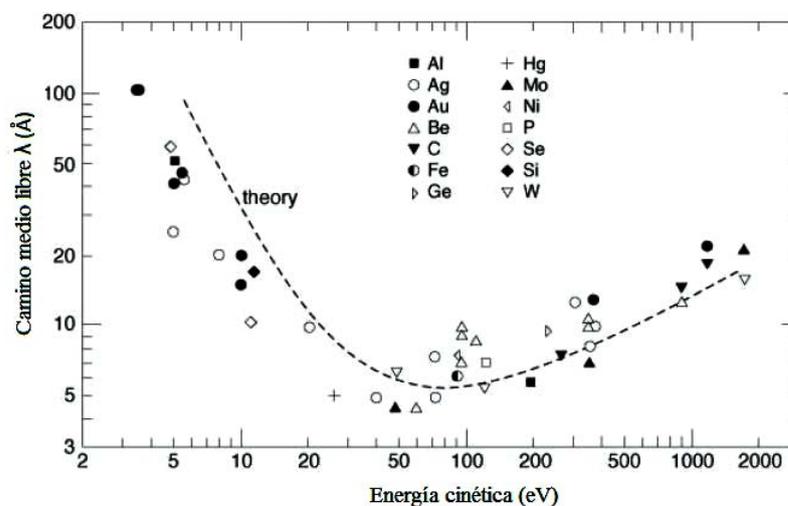


Figura 2.6: Camino libre medio de fotoelectrones en función de la energía.

2.2.1. Instrumentación

Para hacer mediciones por medio de XPS³ es necesario un sistema de ultra alto vacío (UHV), una fuente de rayos X, un analizador de energía para los electrones emitidos y un sistema de adquisición de datos. El análisis

³Por sus siglas en inglés, X-Ray Photoelectron Spectroscopy

2.2. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES POR RAYOS X (XPS) 21

debe hacerse a ultra alto vacío para que la muestra no se contamine con el ambiente y para que los fotoelectrones viajen hasta el detector sin colisionar con ninguna partícula en el camino y así asegurar que la energía que se mide, da información de la muestra.

El equipo utilizado para el análisis de XPS es un sistema de ultra alto vacío (UHV) (ver figura 2.7 a) de VG-Scientific Microtech Multilab ESCA2000, con un detector analizador CLAM4 MCD (ver figura 2.7 b). Se utilizó una fuente de rayos X de AlK_{α} (1486.6 eV). El espectro XPS se obtuvo a 55° respecto de la normal a la superficie con un paso de energía constante (CAE) $E_0 = 50$ eV para obtener el espectro de barrido completo y $E_0 = 20$ eV para espectros de alta resolución. Las muestras policristalinas se erosionaron para limpiar la superficie con Ar^{+} durante 20 min con 4.5kV y $0.12 \mu\text{Å}^2/\text{mm}^2$. En la figura 2.8 se muestra el equipo VG Microtech ESCA2000 Multilab UHV.

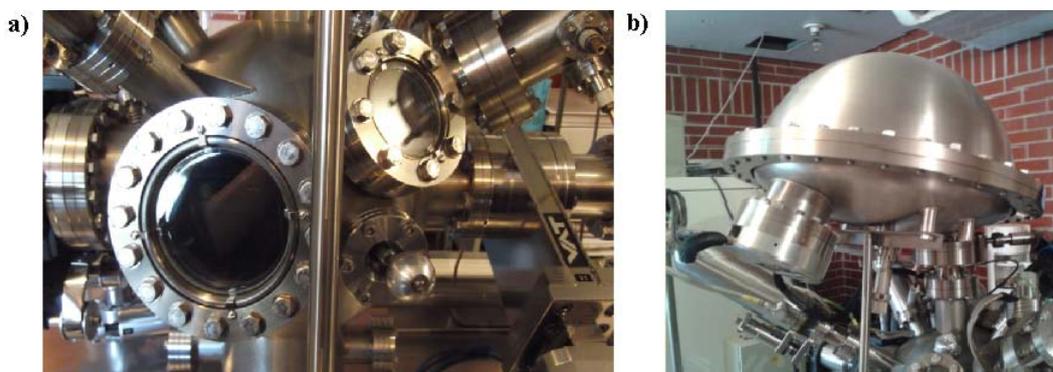


Figura 2.7: a) Cámara de ultra alto vacío. b) Detector analizador CLAM4 MCD.

La presión se mantuvo, durante la medición, en 5×10^{-9} mb. La posición en energía se calibró con el orbital de Ag 3d 5/2 en la posición de 368.20 eV, con una resolución (FWHM) de 1.00 eV, Au en 84.00 eV y C 1s en 285.00 eV. Se usaron además materiales de referencia ZrO_2 , B_2O_3 , B y Zr para ubicar las posiciones de energía de enlace. Las deconvoluciones de los espectros se hicieron con el software SDPv4.1



Figura 2.8: Sistema VG Microtech ESCA2000 Multilab UHV.

2.2.2. Interpretación del Espectro

Como se menciona antes, el espectro muestra la intensidad de los fotoelectrones emitidos contra E_B o E_k . Los picos más intensos y de menor anchura son generados por los fotoelectrones que no perdieron energía provenientes de los orbitales y son llamados picos principales. Sin embargo en el espectro se observan picos generados por otros mecanismos que producen picos adicionales o que modifican el espectro. Los electrones que pierden energía cinética debido a choques inelásticos dentro del sólido, pero logran escapar de la superficie del sólido generan un fondo continuo. La parte del fondo a altas energías cinéticas es generado por fotoelectrones que pierden energía debido a choques inelásticos con el sólido, mientras que la región de baja energía de enlace tiene un fondo dominado por la fotoemisión por radiación de Bremsstrahlung.

Picos de electrones Auger

Una vez que se ha emitido un fotoelectrón, el átomo queda ionizado y debe regresar a su estado de mínima energía de alguna manera. Esto provoca que se emita un electrón, llamado electrón Auger.

2.2. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES POR RAYOS X (XPS)23

Cuando un electrón de las capas superiores baja a ocupar la vacancia del fotoelectrón emitido se genera un exceso de energía que da lugar a la emisión de un segundo electrón (Auger). Esto ocurre 10^{-14} s después de la emisión del fotoelectrón por lo que en el espectro se observarán siempre picos debidos a electrones Auger, los cuales son independientes de la energía $h\nu$ incidente.

Su energía es la diferencia entre la energía del átomo ionizado E_1 , la energía de la transición electrónica E_2 y la energía de ionización de la capa de la que fue emitido el electrón Auger E_3 .

$$E_{k_{Auger}} = (E_2 - E_1) - E_3 \quad (2.8)$$

En la figura (2.9) se muestra un esquema del proceso de emisión de un electrón Auger. Un electrón de la capa K es emitido por efecto fotoeléctrico y el átomo se ioniza, la vacancia se llena con un electrón del nivel L_1 por lo que queda un exceso de energía ($E_K - E_{L_1}$) que se transfiere a otro electrón en el nivel L_2 el cuál es emitido como electrón Auger que se denota como KL_1L_2 y su energía de acuerdo a la ecuación (2.8) es: $E_{k_{Auger}} = E_K - E_{L_1} - E_{L_2}$

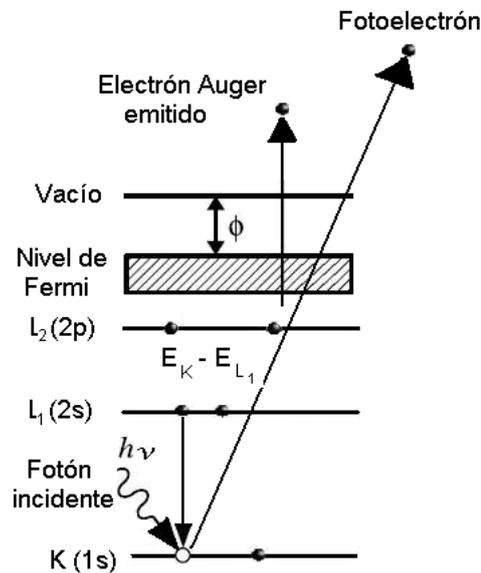


Figura 2.9: Esquema del proceso de emisión de un electrón Auger KLL.

Perdida de energía del fotoelectrón

Para algunos materiales existen la posibilidad de que el fotoelectrón pierda energía debido a que interacciona con los electrones del material. Los intervalos de energía entre el pico principal y los picos de pérdida de energía se llama energía de plasmón. En metales, la pérdida de energía debida a la interacción con los electrones de conducción está cuantizada y es periódica (ver figura 2.10), mientras que para materiales aislantes, el pico resultante no está muy definido (ver figura 2.11)[65].

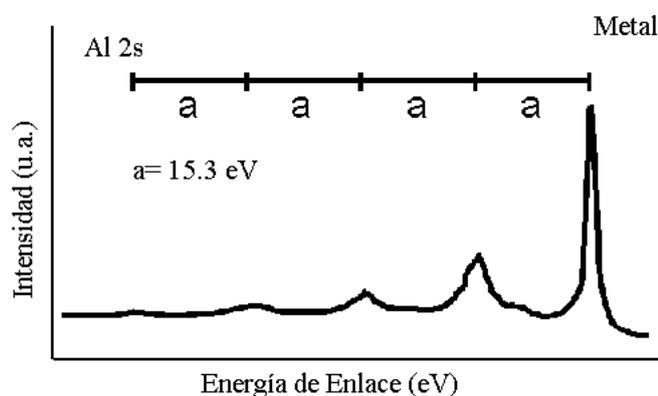


Figura 2.10: Líneas de pérdida de energía (plasmón) asociadas a la línea 2s del Al ($a = 15.3$ eV; plasmón en b) .

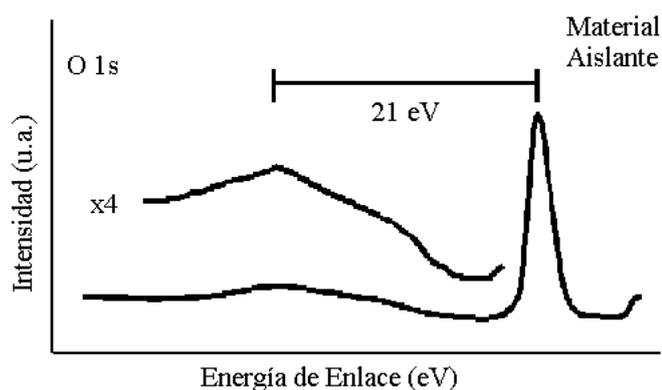


Figura 2.11: Plasmón para un material aislante.

Niveles de valencia

En la región de baja energía de enlace, se ven picos con bajas intensidades. Estos son producidos por la emisión de fotoelectrones de las bandas de energía o de orbitales moleculares. La diferencia entre conductores y aislantes se nota especialmente por la ausencia o presencia de electrones provenientes de las bandas de conducción al nivel de Fermi.

El espectro de banda de valencia obtenido a partir de una muestra sólida tiende a ser en bloques, como un envolvente continuo, en el que los picos son menos específicos para los átomos y más característica de los enlaces que forman (ver figura 2.12).

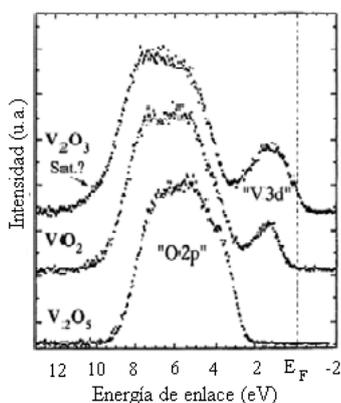


Figura 2.12: Espectro de banda de valencia de V₂O₃, VO₂ y V₂O₅ a temperatura ambiente, Al K_α por XPS.

Corrimiento químico

La posición de los orbitales en los átomos es muy sensible al entorno químico. El corrimiento químico se debe a la transferencia de carga que puede dejar al átomo cargado positiva o negativamente, lo cual hace que la energía de enlace E_B también cambie. La energía total dependerá del elemento específico, del estado de oxidación y de la coordinación. En general, si la carga se reduce, se incrementa la energía de enlace E_B lo que se refleja en un corrimiento de los picos en el espectro. La magnitud del corrimiento químico en algunos casos puede ser tan grande como 10 eV[65].

2.2.3. Espectroscopia de fotoelectrones por luz Ultravioleta (UPS)

La espectroscopia de fotoelectrones por rayos ultravioleta (UPS⁴) en general, utiliza una fuente de luz de resonancia, que consiste en una lámpara de descarga de rayos ultravioleta (UV) obtenido de la primer (He I) y segunda (He II) ionización del helio con energías en el rango de 16 a 41 eV (ver figura 2.13). Las energías son suficientes para permitir el análisis de la densidad de estados y la banda de valencia de la mayoría de los sólidos.



Figura 2.13: Fuente de rayos UV utilizada para el estudio de UPS.

La intensidad de las fuentes de luz UV es muy alta (1012 fotones/s) y la resolución (FWHM) de las señales en UPS son muy anchas en el espectro, por lo que la resolución de la energía en estos experimentos es generalmente limitada por el analizador de electrones, en contraste con el caso de fuentes de rayos X en que su incertidumbre es mayor; sin embargo, los estudios de UPS están principalmente dirigidos a examinar las configuraciones electrónicas en las capas de valencia u órbitas de unión de un sólido en lugar de determinar la composición elemental. Así que el espectro UPS nos da la envolvente total de las contribuciones parciales de los estados de valencia, donde se pueden discutir fenómenos de transferencia de carga en las contribuciones correspondientes de los átomos involucrados.

Cuando el análisis se hace en muestras aislantes se requiere más cuidado debido a la carga en la muestra y la incertidumbre en la ubicación del nivel de Fermi (E_f) dentro de la banda prohibida. Un método para calibrar, consiste

⁴Por sus siglas en inglés: Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy

2.2. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES POR RAYOS X (XPS) 27

en depositar una película delgada de Au en la superficie de la muestra y el uso de Au 4f 7/2 (en 84.00 eV) para definir la escala de energía de enlace (BE). Alternativamente, se puede hacer referencia de energía a una característica bien definida de la estructura electrónica, tales como el borde de la banda de valencia, que puede estar referido en los espectros XPS. Aunque el nivel de Fermi se utiliza más comúnmente para metales y sustancias metálicas o buenos conductores, un nivel de referencia bien definido no se encuentra en semiconductores y aislantes. Esta ambigüedad junto con la carga de la muestra indica que se debe tener cuidado en la evaluación de los espectros. La figura (2.14) muestra el espectro UPS de Au.

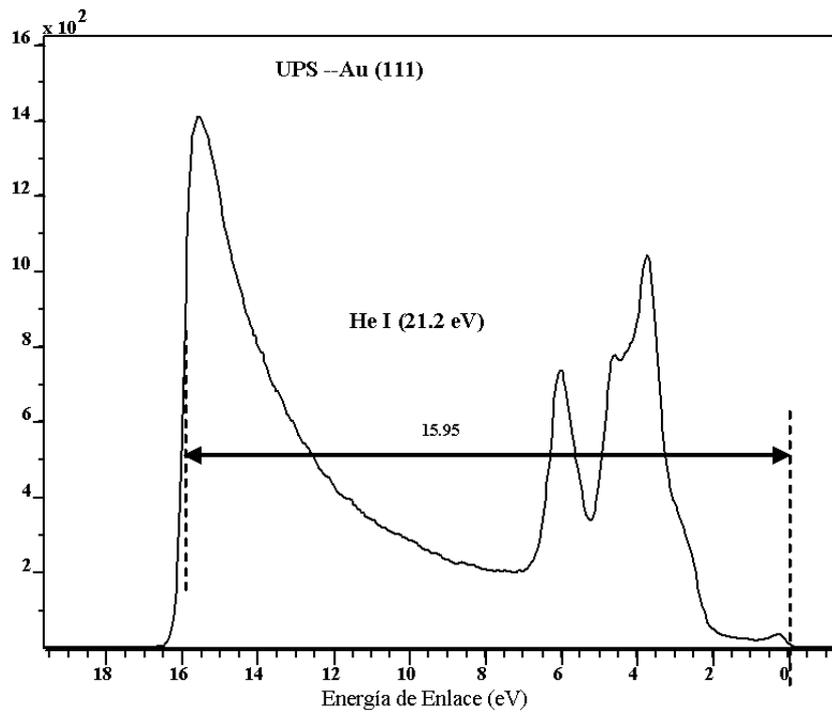


Figura 2.14: Espectro UPS de cristal de Au 111, utilizando He (I) (21.2 eV).

Capítulo 3

Resultados y Discusión

3.1. Síntesis de la muestra ZrB_{12} a presión atmosférica.

Se sintetizó el compuesto policristalino ZrB_{12} a partir del reactivo ZrB_2 (Aldrich, -325 mesh) y boro (99.5 % polvo, cristalino, <57 mesh, 99.5 masa %) en un horno de arco. La reacción química fue:



La síntesis de la muestra se llevó a cabo por un tratamiento térmico bastante rápido, esto a comparación de los métodos más usados como son Reacción en Estado Sólido, o Sol-Gel. Esta técnica fue elegida tanto por su rapidez, como por su versatilidad, aunque tiene claramente ciertas desventajas como el rápido enfriamiento de muestra, lo que hace que algunas veces no se formen al 100 % las fases cristalinas deseadas. El horno de arco que se utilizó es un Materials Research Furnances, Inc., modelo SA-200.

La muestra fue colocada en una base de cobre, dentro de un contenedor como el que se muestra en la Figura 3.1. Al sistema se le hizo vacío con la ayuda de una bomba mecánica (Yellow Jacket SuperEvac-Pump) acoplada al horno, para después llenarla con argón, con el fin de evitar la formación de óxidos. Este proceso se repitió 2 veces más para asegurar que el medio esté libre de oxígeno. Una vez que el sistema fue purgado, inicialmente con 5A de corriente se generó el plasma (fuente de poder Miller Gold Star 302) a través de la interacción entre la base de cobre y un electrodo de tungstenorodio (se cierra el circuito). Después se procedió a subir el amperaje hasta 25 A, si no se lograba una correcta fundición de los reactivos, se aumentaba un

poco el amperaje, cuidando de no sobrepasar los 50 A. Una vez hecho eso, se repitió el procedimiento hasta lograr la fusión de los reactivos, obteniendo una muestra en forma de esfera, la cual se dejó en interacción con el plasma por otros 2 minutos, para homogenizar lo más posible la muestra.

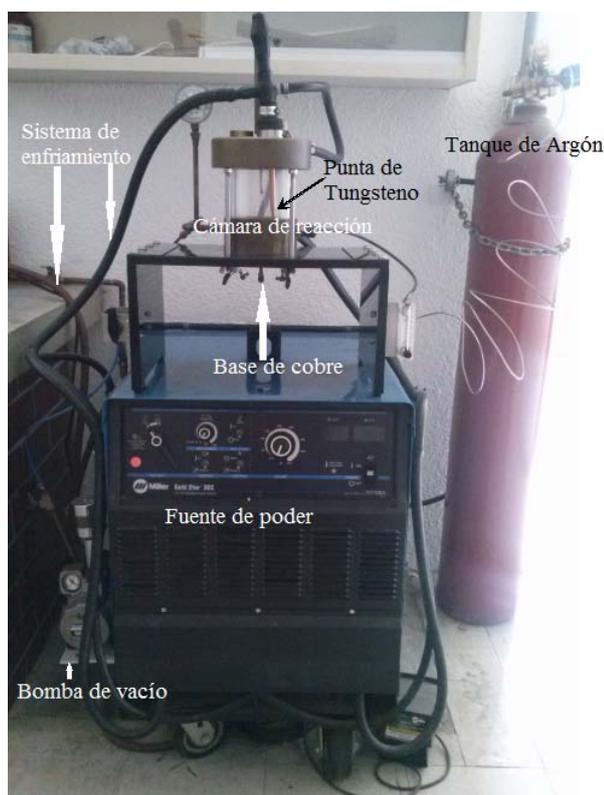


Figura 3.1: Horno de arco SA-200.

3.2. Caracterización estructural

3.2.1. Análisis de los patrones de difracción de Rayos X

La figura (3.2) muestra los patrones de difracción de las muestras de ZrB_2 , ZrB_{12} y MgB_2 . El ZrB_{12} tiene una estructura cúbica y un grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (No. 225) y un parámetro calculado $a = 7.4102$ [Å] [15], se observa también un poco de carbón, el cual está asociado a impurezas resultantes del proceso de síntesis. Para el ZrB_2 con estructura hexagonal y grupo espacial $P6/mmm$

3.3. ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X A ALTA ENERGÍA

(No. 191), se obtiene $a = 3.1652$ [Å] [15] y $c = 3.5242$ [Å] [15]. Los parámetros obtenidos coinciden con los observados en trabajos anteriores. [11][24]

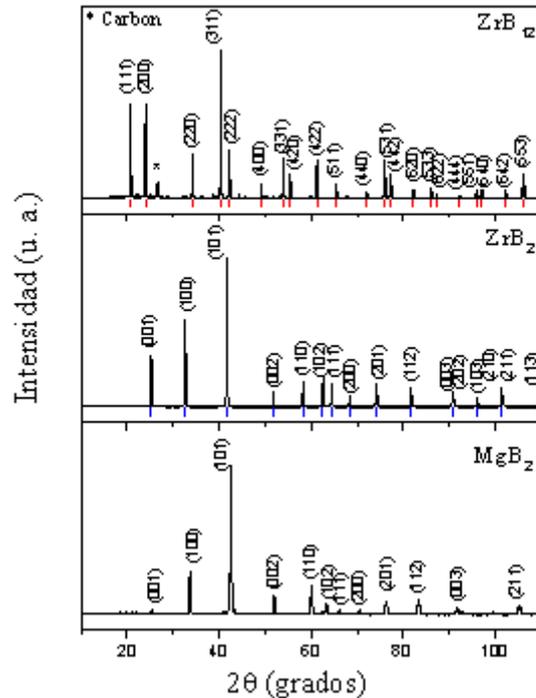


Figura 3.2: Patrón de difracción del ZrB_2 , ZrB_{12} y MgB_2 .

3.3. Análisis de los espectros de fotoelectrones de rayos X a alta energía (XPS)

La figura 3.3 muestra el espectro de XPS obtenido para las muestras de ZrB_2 y ZrB_{12} después de 20 minutos de erosión con Ar^+ .

Se puede observar que los picos más intensos para el ZrB_2 , corresponden a los asociados con Zr 3p y Zr 3d, en esta misma posición, el ZrB_{12} , aunque si presenta picos, éstos son poco intensos. Los picos de Zr 4s y 4p son los más cercanos al nivel de Fermi y para ambos compuestos son pequeños, sin

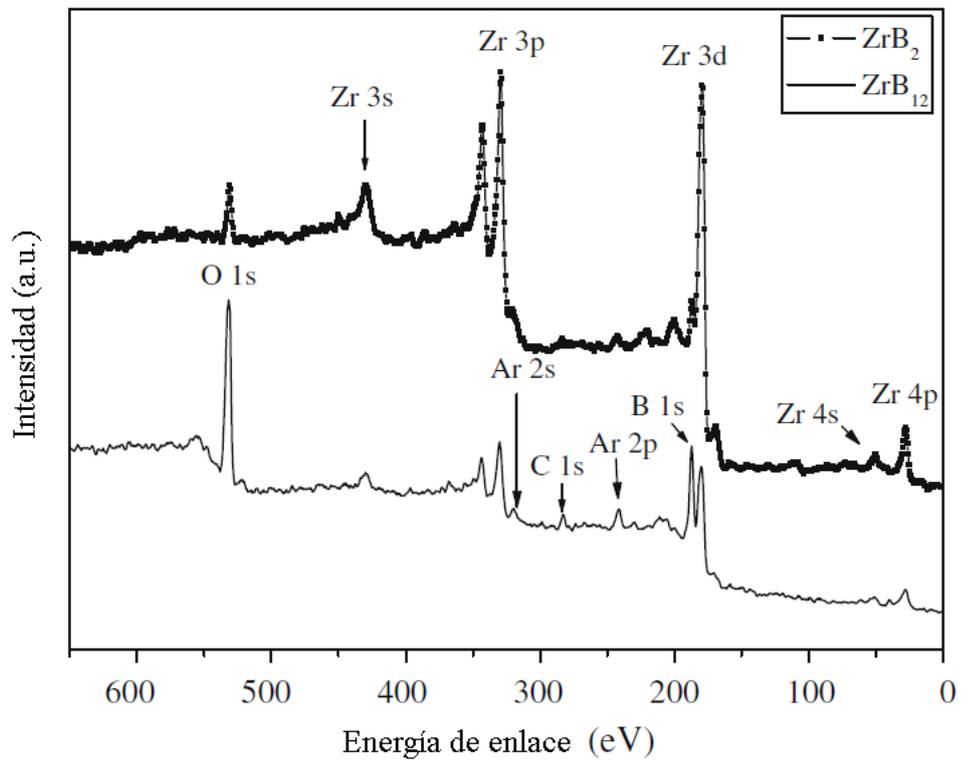


Figura 3.3: Espectro XPS para ZrB_2 y ZrB_{12} .

3.3. ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X A ALTA ENERGIA

embargo son mayores en el ZrB_2 . El orbital 1s del B en el compuesto ZrB_{12} es más grande que el asociado al ZrB_2 . También aparecen picos asociados a Ar 2p, O 1s y C 1s aún después de varias erosiones con Ar^+ de 4.5 kV. El pequeño pico de de C 1s que se observa en el espectro, se debe al proceso de síntesis; en muestras granulares que fueron sintetizadas por el método de horno de arco, éste pico se observa comúnmente [23].

La figura (3.4) muestra el espectro XPS de alta resolución de los niveles B 1s y Zr 3d para el ZrB_2 y ZrB_{12} junto con Zr metálico y ZrO_2 como referencia.

El nivel B 1s que aparece en el ZrB_2 y ZrB_{12} es un pico único, a diferencia del Zr 3d que se desdobra en los niveles $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$. Para el ZrB_2 , el nivel B 1s se localiza a 187.36 eV (de energía de enlace, BE) y Zr 3d a 178.58 y 180.85 eV, además de otros picos de baja intensidad a una energía de enlace de 185.70 y 183.30 eV.

Para el ZrB_{12} , se localiza el B 1s en 187.25 eV, y Zr 3d en 179.04 y 181.38 eV. También se observan otros picos de baja intensidad asociados con B_2O_3 y ZrO_2 , localizados a una energía de enlace de 191.10, 185.73 y 183.30 eV; la primera energía corresponde al B 1s, mientras los otros a Zr $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$.

El incremento en la intensidad en el nivel B 1s en el ZrB_{12} con respecto al ZrB_2 , se debe a un cambio en el radio estequiométrico (cuboctahedral B12-cluster). El corrimiento químico en la BE se utiliza para estudiar la redistribución electrónica o transferencia de carga entre los compuestos. En XPS, la regla general es que la BE de los átomos centrales incrementan con la electronegatividad de los átomos enlazados. Como el B (2.04) es más electronegativo que el Zr (1.33), se esperaba que el nivel del B se desplace a energías menores como ocurre en el compuesto MgB_2 . La energía de enlace del B 1s es menor que en el compuesto puro (desplazamiento positivo) que en el MgB_2 y la BE del Mg 2p en el compuesto, es mayor que la del Mg metálico (desplazamiento negativo), lo cual sugiere que hay una transferencia de carga de los átomos de magnesio a los átomos de boro. Esta transferencia favorece el estado superconductor. Ahora hay que ver si éste mismo mecanismo ocurre en los compuestos estudiados. La figura 3.5, se muestra la posición de los picos asociados a B 1s y Zr $3d_{5/2}$ así como su desplazamiento ΔB 1s, ΔZr $3d_{5/2}$ para los compuestos de ZrB_2 y ZrB_{12} juntos con las posiciones de los picos de los materiales de referencia. Se observa un desplazamiento negativo en el Zr $3d_{5/2}$ en el ZrB_2 , y uno positivo en el B 1s, en el ZrB_{12} , se tiene desplazamiento negativo en B 1s y positivo en Zr $3d_{5/2}$. Ésto sugiere que

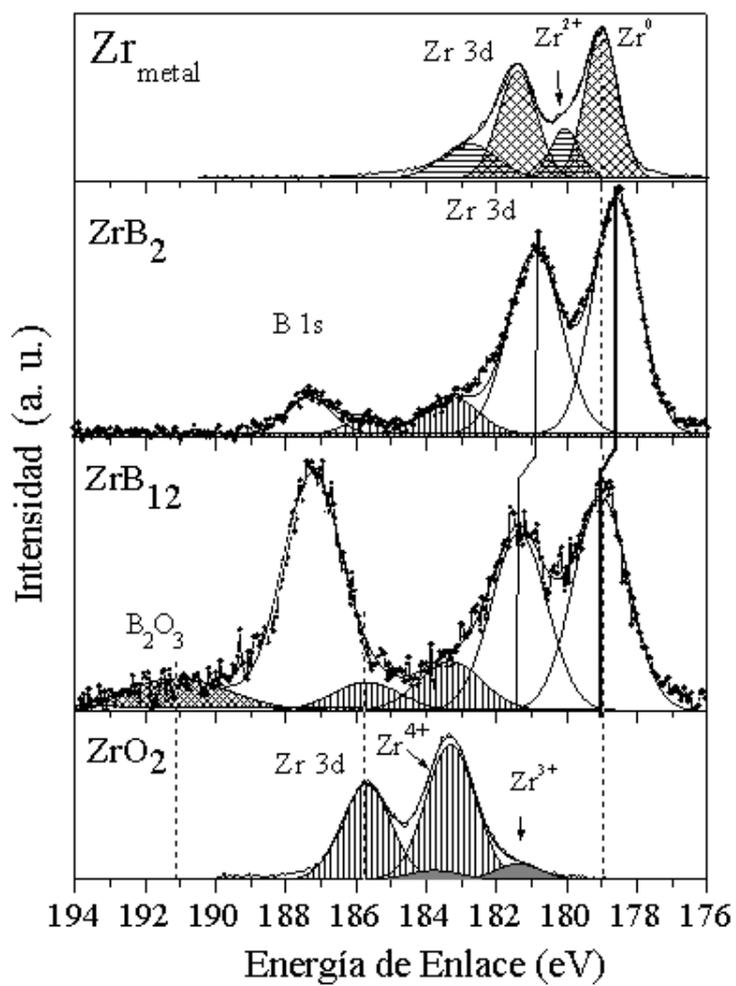


Figura 3.4: Espectro XPS de alta resolución de los niveles B 1s y Zr 3d para ZrB_2 y ZrB_{12} .

3.4. ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS A BAJA ENERGÍA (BANDA DE VALENCIA)35

la regla general de la electronegatividad para transferencia de carga, no es suficiente para explicar la superconductividad.

Compuestos	B 1s (eV)	ΔB 1s (eV)	Zr 3d _{5/2} (eV)	ΔZr 3d _{5/2} (eV)
ZrB ₂	187.36	0.06	178.58	-0.42
ZrB ₁₂	187.25	-0.05	179.04	0.04
Zr			179.00	
ZrO ₂			183.30	
B	187.30			
B ₂ O ₃	191.10			

Figura 3.5: Energía de enlace y desplazamientos para ZrB₂ y ZrB₁₂.

3.4. Análisis de los espectros a baja energía (Banda de Valencia)

Para comparar la estructura electrónica del ZrB₂ con la de ZrB₁₂, se muestran los espectros de la banda de valencia obtenidos por XPS y UPS. Estos espectros representan la envolvente de la densidad de estados (DOS). También se presentan una comparación entre aporte a DOS por cada orbital para ZrB₂ y ZrB₁₂, una comparación de DOS entre ZrB₂ no superconductor y MgB₂ superconductor. Por último una comparación entre la contribución orbital a DOS para los tres compuestos (ZrB₁₂, ZrB₂, Mg₂).

En la figura 3.6 muestra el espectro de la banda de valencia del ZrB₁₂. Se puede observar que hay una buena correspondencia entre el espectro de XPS y el de UPS; el cuál está dividido en 2 regiones, la primera región va desde el nivel de Fermi (E_F) hasta ~ -6.5 eV y la segunda de ~ -6.5 a ~ -11.0 eV.

La figura 3.7 muestra el espectro de la banda de valencia que del ZrB₂, se observan 3 regiones, la primera va desde el nivel de Fermi (E_F) a ~ -6.0 eV, la segunda de ~ -6.0 a ~ -7.5 eV y la última de ~ -7.5 a ~ -11.0 eV. Cerca de E_F , la intensidad sube ya que hay una fuerte contribución de Zr 4d y B 2p.

En la figura (3.8) se muestra la DOS teórica para los compuestos, se observa la contribución del B 2p + Zr 4d cerca de E_F en el ZrB₁₂, mientras que en el ZrB₂, los mismos orbitales no aportan mucho. De igual forma se observa

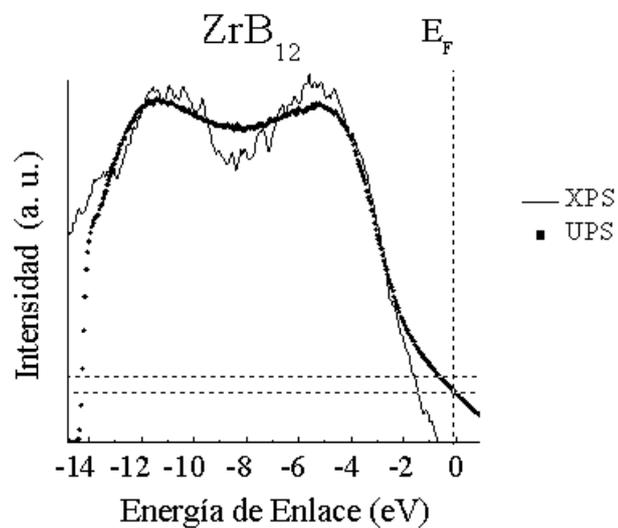


Figura 3.6: Espectro de la banda de valencia del ZrB_{12} , obtenido por XPS y UPS.

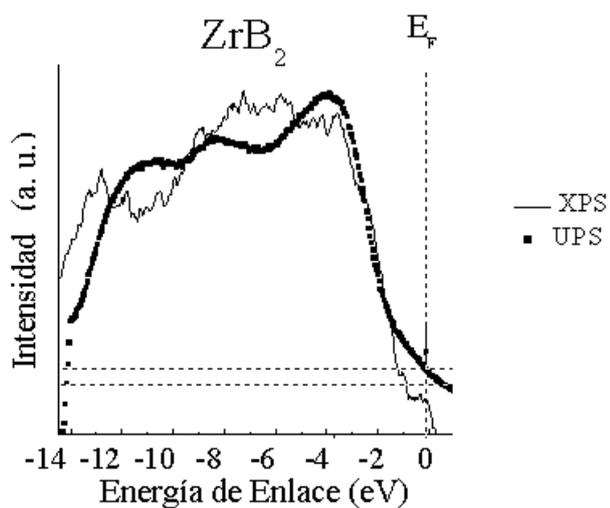


Figura 3.7: Espectro de la banda de valencia del ZrB_2 , obtenido por XPS y UPS.

3.4. ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS A BAJA ENERGÍA (BANDA DE VALENCIA)37

una mayor contribución de B 2s en el compuesto de ZrB_{12} en comparación con el ZrB_2 . Sin embargo, se observan diferencias entre los espectros obtenidos por XPS y UPS (figura 3.6 y 3.7) y la DOS teórica que puede deberse a que los niveles -s, -p y -d, de los cristales participan de forma diferente dependiendo del tipo de estructura.

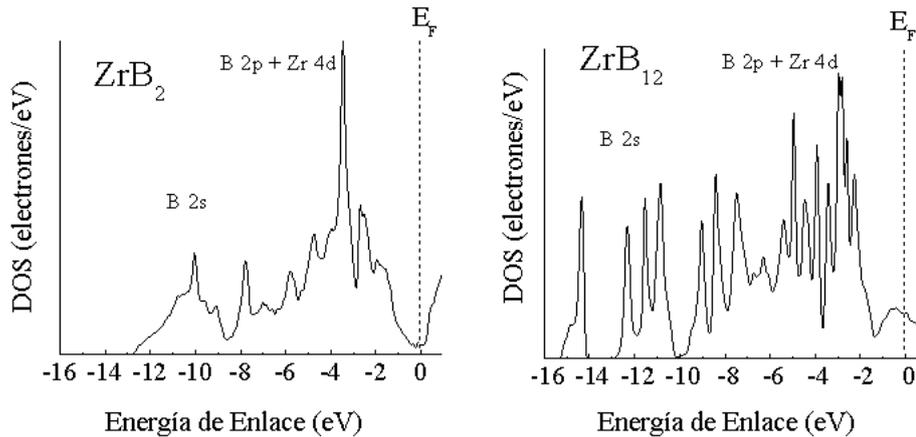


Figura 3.8: Comparación de la densidad de estados (DOS) del ZrB_2 y ZrB_{12} .

Para observar en detalle el aporte a la DOS, se presenta la gráfica (figura 3.9) que muestra comparación entre la densidad de estados del ZrB_2 y del ZrB_{12} por orbital. Se observa que para el ZrB_2 , el orbital B 2s es el que más aporta al rededor del -10 eV, tanto B 2p como Zr 4d generan aportes alrededor de -4.5 eV, sin embargo el orbital Zr 4d es el que más aporta cerca de la región cercana a E_F , los demás orbitales no contribuyen mucho cerca de ésta región. El nivel B 2s no aporta estados cerca de E_F . La DOS es baja cerca de E_F para el ZrB_2 , al contrario de lo que sucede con la del ZrB_{12} que es un superconductor. Para el ZrB_{12} , el B 2s, tiene su mayor aporte a energías alrededor de los -14.5, B 2p y Zr 4d, lo que genera una cresta cercana al nivel de Fermi.

La figura (3.10) muestra una comparación entre la densidad de estados (DOS) del MgB_2 y el ZrB_2 . Se observa que a diferencia del MgB_2 que es superconductor, el ZrB_2 que no es superconductor, tiene una densidad de estados cercana al nivel de Fermi más baja que la del MgB_2 .

En la figura (3.11), se puede presenta la contribución normalizada de los orbitales a DOS para los compuestos estudiados. La estructura electrónica

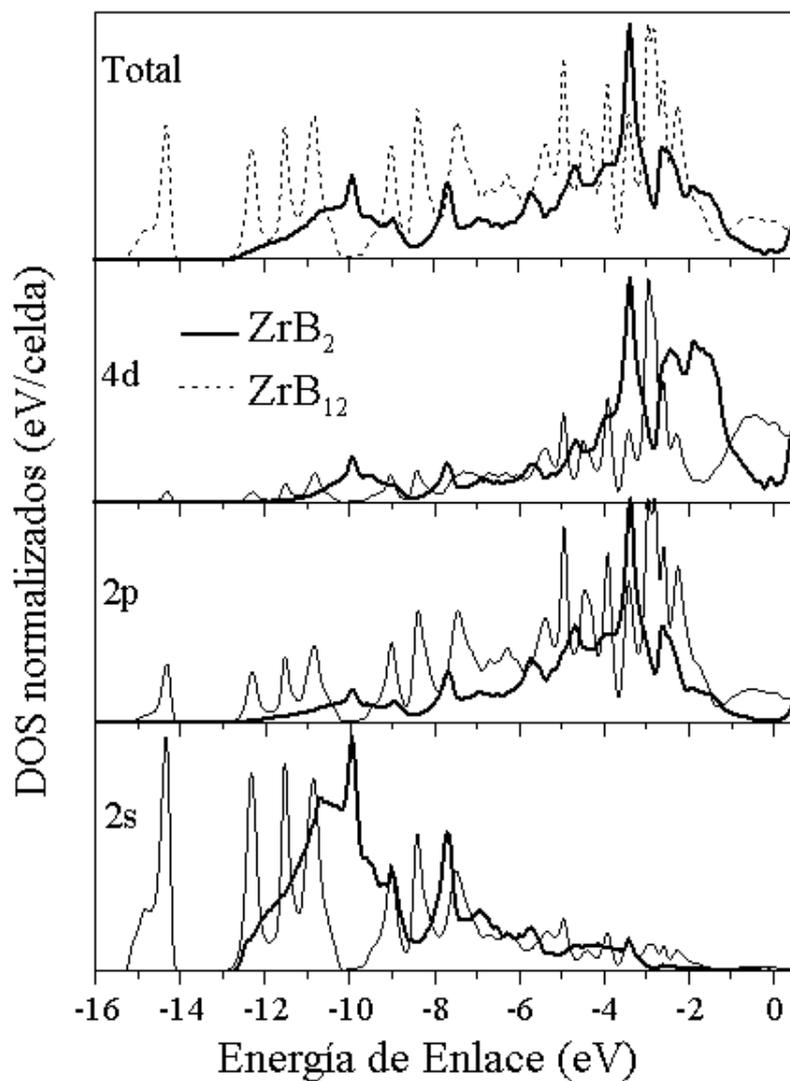


Figura 3.9: Comparación de DOS ZrB_2 y ZrB_{12} por orbital. El primer cuadro de arriba hacia abajo muestra la densidad de estados total.

3.4. ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS A BAJA ENERGÍA (BANDA DE VALENCIA)39

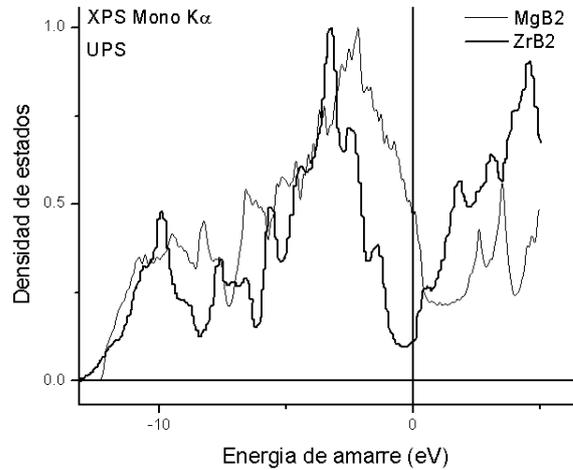


Figura 3.10: Comparación de la densidad de estados (DOS) del MgB_2 y ZrB_2 .

de MgB_2 cerca del nivel de Fermi $N(E_f)$ es alta (de hecho, la más alta en comparación con ZrB_2 y ZrB_{12}) y tiene contribuciones principalmente de los estados B 2p [33]; en cambio ZrB_2 tiene la mayor contribución del estado Zr 4d, pero su densidad de estados total es cuatro veces menor que la del MgB_2 [34] y 10 veces menor que la del ZrB_{12} [23]. La contribución del orbital Mg 4d a DOS, es más que la contribución del Zr 4d a ZrB_{12} y ZrB_2 . El B 2s genera una densidad de estados mayor para el ZrB_{12} que para el MgB_2 , la aportación de éste orbital al ZrB_2 es la menor. No se puede afirmar que la superconductividad esté relacionada con la densidad de estados totales, pero probablemente las contribuciones parciales p del boro y d del Zr si tienen algo que ver .

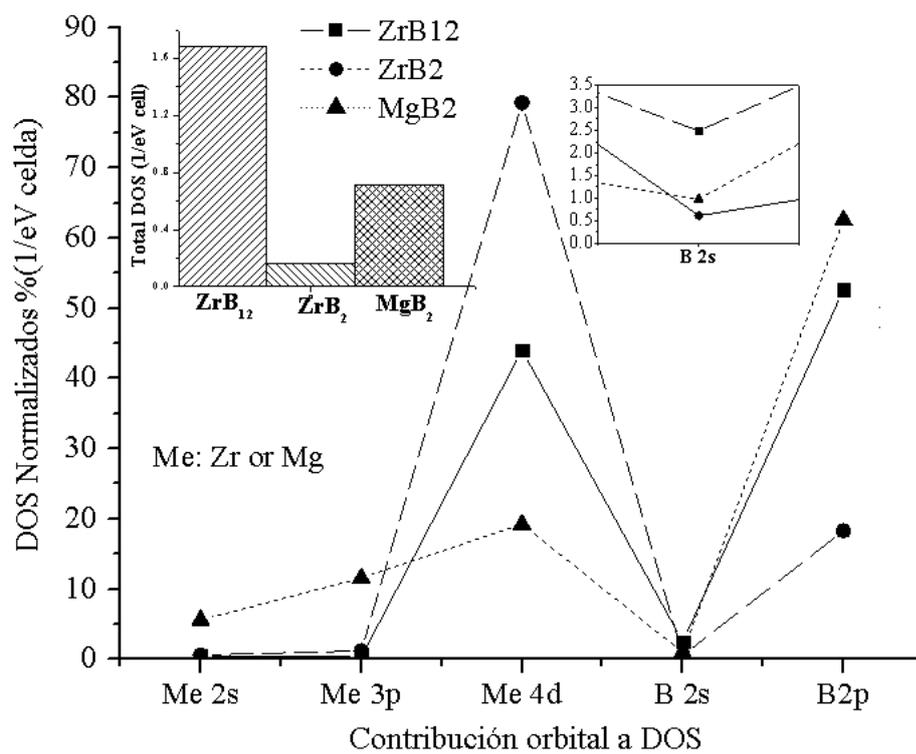


Figura 3.11: Comparación de contribución de orbitales a densidad de estados (DOS) para MgB₂, ZrB₂ y ZrB₁₂.

Capítulo 4

Conclusiones

Para realizar la comparación entre las características estructurales de los compuestos de ZrB_2 y ZrB_{12} se sintetizó la muestra de ZrB_{12} por el método de arco a partir de precursores de ZrB_2 y B. Los análisis estructurales se realizaron por medio de difracción de Rayos X y los parámetros cristalográficos se refinaron mediante el programa de Celref, obteniendo para el ZrB_{12} una estructura cúbica, grupo espacial Fm-3m (No. 225) y un parámetro calculado $a = 7.4102$ [Å] [15]. La muestra de ZrB_2 presenta estructura hexagonal y grupo espacial P6/mmm (No. 191), se obtiene $a = 3.1652$ [Å] [15] y $c = 3.5242$ [Å] [15]. El análisis por medio de XPS y UPS, sirvió para comparar las energías de enlace y la estructura de la banda de valencia entre estos compuestos, la densidad de estados de ambos compuestos se compara con la densidad de estados del MgB_2 , el cuál es un material superconductor ($T_c \sim 40K$) al igual que el ZrB_{12} ($T_c \sim 6K$). La erosión que se realizó durante 20 minutos con Ar^+ , en ambos compuestos mostró que su estequiometría es estable. La diferencia entre los espectros experimentales y el espectro de DOS teórico, indican una participación distinta de los estados s,p y d; en particular, para el ZrB_{12} , el Boro 2s, casi no participa en la DOS cerca del nivel de Fermi, pero los estados p del Boro y d del Zirconio son los que aportan más a la densidad de estados en ésta región, por lo que éstas contribuciones en el ZrB_{12} podrían ser las que lo hacen superconductor; a diferencia de que en la banda de valencia de ZrB_2 ésta contribución de estados al nivel de Fermi es baja.

Apéndice A

Estructura Cristalina

Las estructuras cristalinas están formadas por un arreglo periódico de átomos cuya posición será descrita por un sistema de coordenadas que toma en cuenta las simetrías del cristal, de otra manera, el sistema coordenado elegido podría complicar la descripción o no tener relación alguna con la estructura. Por ejemplo, si en el cristal identificamos un eje de simetría, éste será uno de los ejes coordenados. La estructura cristalina está formada por una red y una base.

Una red es una distribución periódica regular de puntos en el espacio que describe la posición atómica y se expresa como:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}' + u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3 \quad (\text{A.1})$$

en donde u_1, u_2, u_3 , son números enteros y $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ y \mathbf{a}_3 vectores de traslación llamados *vectores primitivos* y \mathbf{r}' es un punto cualquiera de la red.

La base, es un grupo de átomos ligados a cada punto \mathbf{r} de la red y debe ser idéntico en composición, distribución y orientación. La posición del centro de un átomo i dentro de la red se describe por :

$$\mathbf{r}_i = x_i\mathbf{a}_1 + y_i\mathbf{a}_2 + z_i\mathbf{a}_3 \quad (\text{A.2})$$

Esta estructura, es invariante ante traslaciones, es decir que la distribución atómica será la misma, observada desde \mathbf{r} o desde \mathbf{r}' . Es posible también hacer rotaciones o reflexiones sobre ciertos puntos de la red que la dejarán invariante, además los vectores primitivos se pueden usar para definir ejes cristalinos no primitivos si estos se adecúan mejor a la simetría del cristal.

Al paralelepípedo definido por los vectores \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 , con volumen $V_c = |\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3|$ se le llama celda unitaria; si posee puntos de red únicamente en los vértices, entonces se le llama *celda unitaria primitiva*, pero si tiene puntos de red sobre su superficie o en su interior, entonces se le llama *celda unitaria no primitiva*.

Un cristal se forma por la repetición y traslación de celdas primitivas las cuales tienen siempre el mismo número de átomos para una estructura cristalina dada. Como la celda primitiva es un paralelepípedo con puntos de red en cada uno de sus 8 vértices y cada punto está rodeado de otras 8 celdas, los puntos de la red se distribuyen entre sus celdas vecinas, por lo que a cada celda primitiva le corresponde sólo 1 punto de red. A la base asociada con la celda primitiva, se le llama base primitiva y no existe ninguna otra base que contenga un número menor de átomos.

Deben existir ciertas simetrías para que efectivamente un cristal pueda formarse por la repetición de algún patrón (arreglo de átomos); por lo que los ejes de simetría rotacional en los cristales pueden ser binarios (2), ternarios (3), cuaternarios (4) ó senarios (6). Por ejemplo, un eje de orden 3 (ternario) produce 3 repeticiones del patrón cristalino cada que se rota 120° .

Es posible también tener simetrías al rotar y reflejar a través de un plano perpendicular al eje de giro, éstas son llamadas rotaciones impropias y se designan con el número de orden de la rotación y con una barra encima del número ($\bar{3}$).

Se llaman ejes helicoidales a los ejes que permiten simetrías que implican rotación y traslación a lo largo del eje y se representan con el número de orden de la rotación y un subíndice que indica el deslizamiento a lo largo del eje. Por ejemplo, un eje helicoidal del tipo 6_2 representa que en cada una de las 6 rotaciones, la traslación asociada es de $2/6$ de la periodicidad en la dirección del eje de la celda unitaria.

Los planos de simetría se representan por la letra m mientras que los planos de deslizamiento (reflexión y traslación paralela al plano) se representan por las letras a, b, c, n ó d , dependiendo de si la traslación asociada a la reflexión es paralela a las traslaciones a, b, c o a la diagonal de un plano n o a una diagonal de la celda unitaria d .

Todas las operaciones de rotación, traslación y reflexión que preservan simetría son llamadas clases cristalinas y hay 32 de ellas.

Tipo de Redes

Al no haber ninguna restricción sobre la longitud de los vectores de traslación o sobre los ángulos ϕ entre ellos, existe un número ilimitado de redes. Sin embargo, como se menciona anteriormente, para asegurar simetría se deben imponer cuatro restricciones que dan lugar a 5 tipos diferentes de red de dos dimensiones, llamadas *Redes de Bravais*, ver figura A.1.

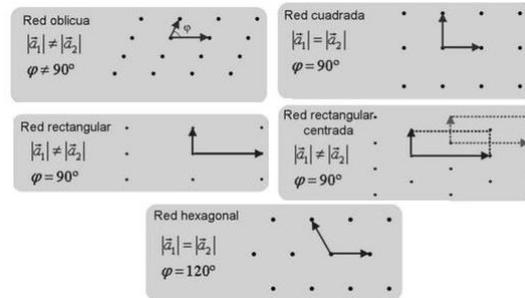


Figura A.1: Condiciones que dan lugar a los diferentes tipos de redes de Redes de Bravais en dos dimensiones.

Para tres dimensiones, las restricciones para asegurar simetría, combinadas con las 32 clases cristalinas dan lugar a 14 tipos diferentes de redes (redes de Bravais en 3D) que se muestran en la figura A.2.

En el sistema cúbico hay tres tipos de redes: la cúbica simple (sc), la cúbica centrada en el cuerpo (bcc), que contiene 2 puntos de la red y la cúbica centrada en las caras (fcc), que contiene 4 puntos de la red.

Por último, al combinar las clases cristalinas con las redes de Bravais, se obtienen 230 maneras de repetir un arreglo en un espacio de 3 dimensiones tal que conserva simetría rotacional, traslacional y bajo reflexiones. A estos 230 modos de repetición se les llama grupos espaciales y representan las diferentes formas de adecuar la redes de Bravais con la simetría de las estructuras cristalinas.

Sistema de índices

Como se menciona anteriormente, la posición de un punto en la celda se especifica por medio de (A.2), considerando el origen en un vértice de la celda cada coordenada x , y , z es una fracción de la longitud de los ejes a_1 , a_2 , a_3 ;

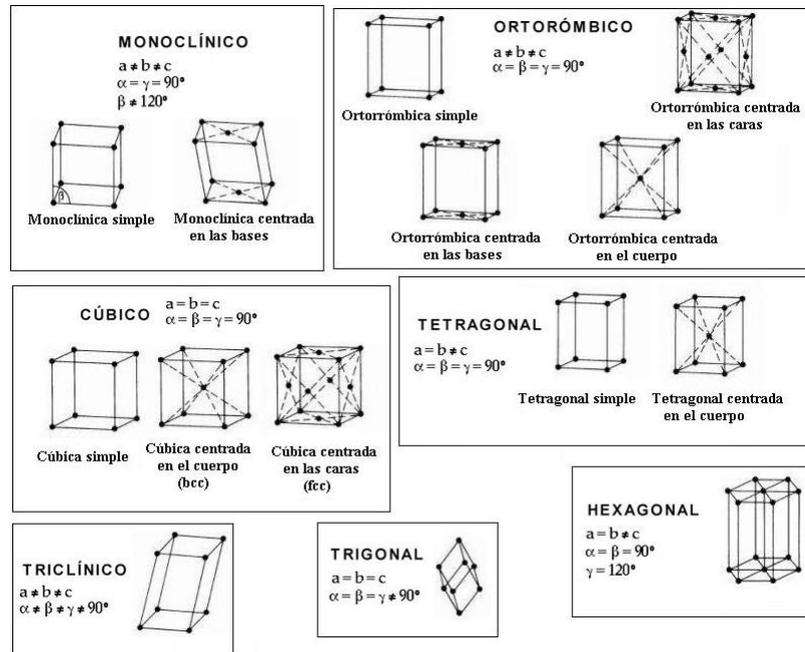


Figura A.2: Redes cristalinas.

de tal manera que las coordenadas del centro del cuerpo de una celda son: $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, y los centros de las caras son: $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$, $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$.

De igual manera, la orientación de un plano cristalino se determina en función de las constantes de la red a_1 , a_2 , a_3 tomando en cuenta la intersección del plano con el eje, tomando los recíprocos de éstos números y multiplicando por un número entero tal que queden 3 números primos. Estos son llamados índices de Miller, se escriben entre paréntesis (hkl) y pueden designar solamente a un plano o a un conjunto de planos paralelos. Por ejemplo, las caras cúbicas de un cristal cúbico son: (100) , (010) , (001) , $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$, $(00\bar{1})$; los signos negativos ubicados encima del índice indican un plano que corta al eje por la parte negativa respecto al origen. El índice (200) indica un plano paralelo al (100) pero que corta al eje \mathbf{a}_1 en un punto distante $\frac{1}{2}a$ del origen, en la figura (A.3) se muestran algunos planos y sus respectivos índices para una celda cúbica.

Dos planos son equivalentes si la distribución atómica sobre ellos es la misma, la forma de denotar una familia de planos equivalentes es por medio de llaves, mientras que la dirección definida por los índices de Miller se denota por corchetes $[hkl]$. Por ejemplo $\{100\}$ designa a la familia de planos

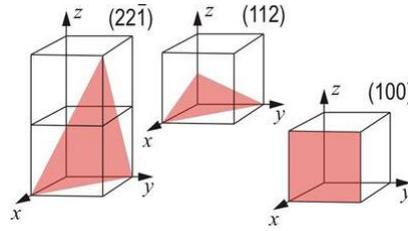


Figura A.3: Ejemplos de planos y sus correspondientes índices de Miller en una celda cúbica

equivalentes que conforman todas las caras de un cubo.

Es especialmente importante, dados los índices de Miller, tomar en cuenta el plano recíproco, es decir el plano (hkl) cuyo vector de posición será:

$$\mathbf{G} = h \mathbf{b}_1 + k \mathbf{b}_2 + l \mathbf{b}_3 \quad (\text{A.3})$$

con \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 y \mathbf{b}_3 vectores de la red recíproca dados en (A.4), construidos a partir de los vectores de la red cristalina; ésta red representa a toda una familia de planos cristalinos en un sólo punto, por lo que el espectro de difracción de un cristal es un mapa de dicha red.

$$\mathbf{b}_1 = \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}; \quad \mathbf{b}_2 = \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}; \quad \mathbf{b}_3 = \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}. \quad (\text{A.4})$$

El vector recíproco (A.3) es perpendicular al plano hkl y la distancia entre dos planos paralelos adyacentes de la red es $d(hkl) = 2\pi/|\mathbf{G}|$

Estructuras cristalinas simples

Cloruro de Sodio

El cloruro de sodio, NaCl tiene una estructura cúbica centrada en las caras cuya base es un átomo de Na y un átomo de Cl separados por la mitad de la diagonal de una celda cúbica (ver figura A.4), la arista del cubo a mide 5.63\AA cada átomo tiene como vecinos más próximos a seis átomos de la clase opuesta. Hay cuatro unidades de NaCl en cada cubo.

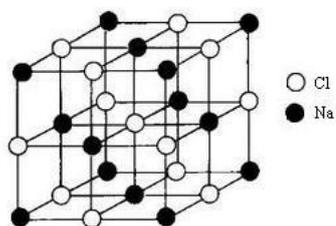


Figura A.4: Estructura del NaCl

Cristal	a [Å]
LiH	4.08
MgO	4.20
MnO	4.43
AgBr	5.77
PbS	5.92
KCl	6.29
KBr	6.59

Cuadro A.1: Cristales con estructura tipo NaCl.

En el cuadro (A.1) se mencionan algunos otros cristales que poseen estructuras tipo NaCl[1].

Cloruro de Cesio

Otra estructura importante es la del cloruro de cesio, CsCl que contiene una sola molécula por celda primitiva (ver figura A.5). éste cristal se forma por átomos en los vértices y en las posiciones centradas en el cuerpo $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ en una red cúbica simple de arista a de 4.11 Å.

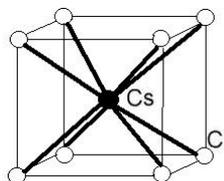


Figura A.5: Estructura cristalina del CsCl

A cada átomo se le puede considerar como el centro de un cubo de átomos

de la clase opuesta, de tal forma que cada átomo tiene 8 vecinos cercanos. Algunos cristales con esta estructura se enlistan en el cuadro (A.2)[1].

Cristal	a [Å]
BeCu	2.70
AlNi	2.88
CuZn	2.94
CuPd	2.99
AgMg	3.28
LiHg	3.29
NH_4Cl	3.87
TlBr	3.97
TlI	4.20

Cuadro A.2: Cristales con estructura tipo NaCl.

Empaquetamiento compacto (hcp)

Todos los sistemas en equilibrio buscan minimizar su energía, los cristales no son la excepción, por lo que si nos imaginamos a los átomos o iones como esferas formando estructuras cristalinas, tienden a acomodarse de tal forma que el volumen sea mínimo. Estas estructuras se llaman de empaquetamiento compacto (hcp) y se forman con varias capas de esferas. Consideremos una capa **A** de 6 esferas que se colocan una en contacto con la otra, esta capa servirá como el plano basal de la estructura hcp o como el plano (111) de una estructura fcc, arriba de la capa **A** puede colocarse una segunda capa **B** colocando esferas en contacto con otras 3 de la capa **A**. Una tercera capa **C** puede colocarse de dos maneras. Si se colocan las esferas de la capa **C** sobre los huecos de la capa **A** que no están ocupados por **B**, se obtiene una estructura fcc, pero si se colocan las esferas de *textbfC* directamente sobre los centros de las esferas de la capa **A** (ver figura A.6) se obtiene la estructura hcp.

Ésta estructura (hcp) tiene una celda primitiva hexagonal pero con una base de dos átomos idénticos asociados a cada punto de la red. El valor teórico para el cociente c/a es de 1.633 y los cristales que tengan un valor cercano a éste, son considerados hcp. En el cuadro (A.3) se enlistan algunos cristales y su cociente c/a [1].

Estructura del diamante

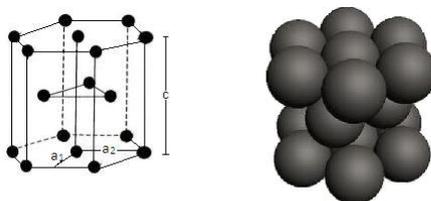


Figura A.6: Estructura de empaquetamiento compacto.

Cristal	c/a
He	1.633
Be	1.581
Mg	1.623
Ti	1.586
Zn	1.861
Cd	1.886
Co	1.622
Y	1.570
Zr	1.594
Gd	1.592
Lu	1.586

Cuadro A.3: Elementos cristalinos hep.

El diamante tiene una red espacial fcc y una base primitiva de dos átomos idénticos de 000 y $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ asociados a cada punto de la red, por lo que el cubo unitario contiene ocho átomos. Puede considerarse que la estructura se compone de dos estructuras fcc desplazadas entre sí por un cuarto de la diagonal del cuerpo. En la figura (A.7) se pueden ver los enlaces tetraédricos característicos del diamante. Cada átomo tiene cuatro vecinos más cercanos y 12 siguientes a los cercanos. Es una estructura relativamente vacía con un factor de empaquetamiento¹ de 0.34[1].

Otros elementos que también pueden cristalizar en esta estructura son el silicio, el germanio y el estaño.

Sulfuro de cinc cúbico

¹El factor de empaquetamiento es el cociente entre el volumen ocupado por los átomos y el volumen de la celda.

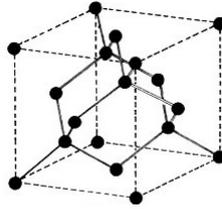


Figura A.7: Estructura del diamante.

Ésta estructura tienen la misma celda primitiva que la del diamante, es decir esta formada por dos redes fcc, en una de ellas se encuentran los átomos de S y en la otra los de Zn quedando cuatro moléculas de ZnS por celda como se muestra en la figura (A.8).

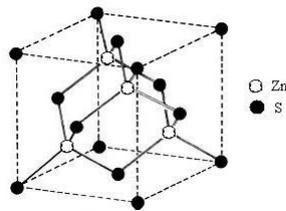


Figura A.8: Estructura del Sulfuro de Zinc cúbico. Los átomos de zinc se encuentran en la parte interna.

En el cuadro (A.4) se muestran algunos cristales que tienen estructura del sulfuro de zinc [1].

En cuanto a los compuestos a utilizar, el ZrB_{12} pertenece al grupo espacial $Fm\bar{3}m$ que significa que tiene estructura cúbica centrada en las caras (fcc), los átomos de Zr y los átomos de B_{12} se acomodan en una estructura tipo NaCl [11]. Mientras que el ZrB_2 pertenece al grupo espacial $P6/mmm$ el cuál es un sistema hexagonal que consiste en una monocapa bidimensional tipo grafito intercalado con una de Zr [15]. La estructura cristalina del MgB_2 , es también es hexagonal con grupo espacial $P6/mmm$.

Cristal	a [Å]
CuF	4.26
SiC	4.35
CuCl	5.41
ZnS	5.41
AlP	5.45
GaP	5.45
ZnSe	5.65
GaAs	5.65
AlAs	5.66
CdS	5.82
InSb	6.46
Agl	6.47

Cuadro A.4: Cristales con estructura tipo sulfuro de cinc.

Apéndice B

Superconductividad

La superconductividad es un fenómeno que se da a muy bajas temperaturas en sistemas metálicos, es decir en sistemas que tienen electrones que se pueden mover libremente por el espacio que hay entre iones de la red del sistema y fue descubierta por el físico holandés Heike Kamerlingh Onnes en 1911.

Onnes ganó el premio Nobel de Física *por sus investigaciones en las propiedades de la materia a baja temperatura que lo llevaron, entre otras cosas, a la producción de helio líquido*¹. Entre esas "otras cosas" se encuentra la superconductividad.

Una vez producidas grandes cantidades de helio líquido, Onnes y Gilles Holst realizaron experimentos para medir la resistividad eléctrica del mercurio a bajas temperaturas esperando que la resistencia disminuyera gradualmente mientras la temperatura bajaba hasta llegar a cero y obtener un conductor perfecto, sin embargo lo que observaron fue la desaparición abrupta de la resistencia a los 4.15 K. Después de constatar varias veces éste resultado, se dieron cuenta de que este fenómeno debía ser originado por un cambio de fase del mercurio. Esta recién descubierta fase se caracterizaba por la pérdida total de resistencia en el material y fue llamada superconductividad.

En 1933 W. Meissner y R. Oschenfeld observaron que los superconductores no sólo tienen resistencia eléctrica nula, si no que también al someterlos a un campo magnético externo, éste es expulsado del material, es decir, pasa a un estado diamagnético perfecto. A esta propiedad se le conoce como efecto Meissner.

¹Página web oficial del Premio Nobel, Premio Nobel de Física 1913.

Existe un valor crítico del campo magnético externo \mathbf{H}_c después del cual el estado superconductor desaparece, este valor depende de cada material y caracteriza al superconductor. Mientras el campo externo se mantenga por debajo del valor \mathbf{H}_c se generan corrientes superficiales en el superconductor que generan un campo que anula al campo externo, por lo cual las líneas de campo no pueden penetrar en el superconductor.

El estado superconductor se caracterizará entonces por la pérdida total de resistencia eléctrica y por el efecto Meissner. En la figura (B.1), se muestra el comportamiento de un superconductor y un conductor perfecto sometidos a un campo magnético externo en relación a la temperatura.

A pesar de que la resistencia eléctrica es nula, existe un valor crítico para la corriente \mathbf{J}_c después del cual la resistencia vuelve a aparecer. Análogamente si el campo magnético externo sobrepasa un valor crítico \mathbf{H}_c el material pierde su diamagnetismo perfecto. Estos valores dependen del material.

Los superconductores presentan dos tipos de comportamiento magnético. El superconductor tipo I ideal excluye totalmente el campo magnético hasta que se excede el campo crítico, el superconductor tipo II ideal se comporta de manera similar para campos pequeños pero al aumentar la magnitud del campo, éste va penetrando en el material hasta que regresa al estado normal (no superconductor). Si el material se somete a un campo magnético intermedio, se crea un estado mixto en el que el bulto del material sigue siendo superconductor, pero existen filamentos de material en estado normal que se orientan paralelos al campo magnético externo. Un superconductor tipo II no ideal puede llevar elevadas densidades de supercorriente en presencia de elevados campos magnéticos, lo cuál se asocia con la presencia de imperfecciones estructurales.

Los superconductores tipo II son importantes porque poseen elevados campos críticos, todas las aleaciones, excepto las muy diluidas son tipo II. El plomo puro es tipo I pero si se le disuelve indio, se convierte en tipo II.

Los primeros en explicar el fenómeno de la superconductividad a nivel microscópico fueron John Bardeen, Leon Cooper y Robert Schrieffer por medio de la teoría BCS [28] y recibieron el premio Nobel en 1972. Sin embargo, ésta teoría solo explica las propiedades de los superconductores tipo I.

La teoría BCS, se basa en el acoplamiento de pares de electrones cerca-

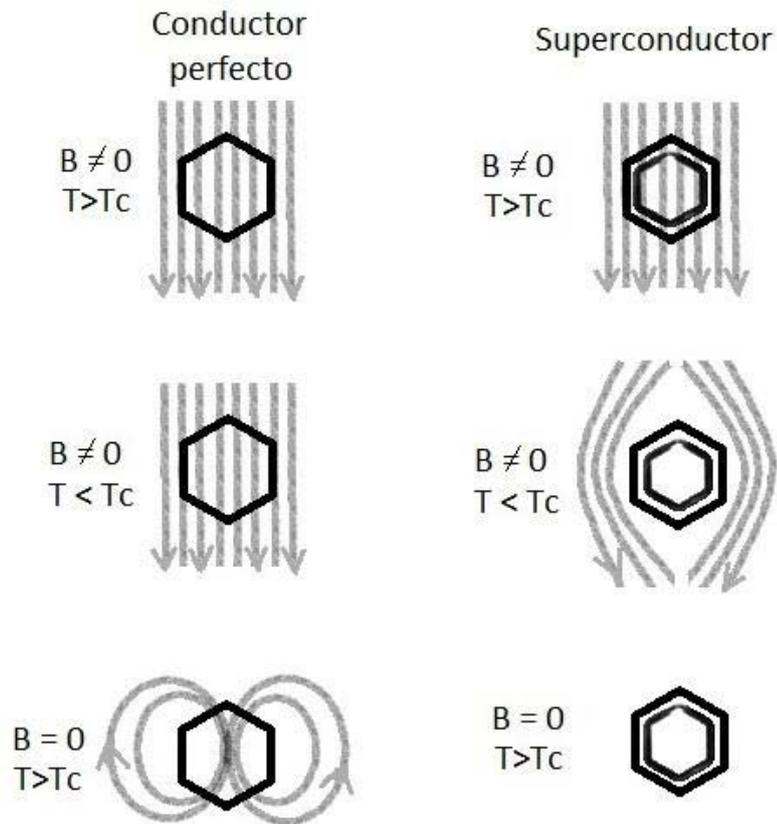


Figura B.1: Comportamiento de un superconductor y un conductor perfecto en presencia de un campo magnético externo. En el superconductor se observa el efecto Meissner (diamagnetismo perfecto), mientras que en el conductor perfecto se observa que el campo magnético queda atrapado en el interior aún cuando el campo externo es nulo.

nos al nivel de Fermi llamados pares de Cooper. Los electrones se acoplan en pares debido a una atracción causada por vibraciones de la red.

En una red cristalina, los iones se encuentran vibrando al rededor de su posición de equilibrio. En conjunto, los iones vibran formando una onda que se desplaza por el cristal y tiene una cierta energía y momento. Dentro del cristal puede haber varias ondas, es decir, varios estados vibracionales. A la diferencia entre estos estados vibracionales se le llama fonón y puede ser interpretado como una cuasi-partícula. Un electrón viajando por la red, genera una deformación ya que a su paso, deja a la polarizada positivamente, un segundo electrón se siente atraído por este centro de carga positiva; de ésta manera se van formando los pares de Cooper a través de ésta interacción electrón-fonón. Éste fenómeno sólo se da a temperaturas muy bajas, la interacción atractiva debe ser mayor que la repulsión Coulombiana que sienten los electrones. La distancia entre el primer electrón y el segundo, puede ser muy grande, en el caso del Al ésta distancia es del orden de 100 Å lo cuál es muy grande tomando en cuenta que la distancia típica entre los iones que forman la red es de unos cuantos angstroms.

Los pares de Cooper están formados por electrones con momentos y espines opuestos que se encuentran en una franja delimitada por la energía de Fermi y la energía de Debye $-\hbar\omega_D$ en donde ω_D es la frecuencia de Debye. La energía de Debye es una energía que caracteriza a una red específica y es del orden de la máxima energía que una red en un sistema metálico puede intercambiar con los electrones de conducción [45]. Todos los estados de menor energía, por debajo de esta franja se ocupan de acuerdo al principio de Pauli y no participan en la formación de pares de Cooper.

Es precisamente el acoplamiento en pares de Cooper lo que genera el estado superconductor al generar una brecha en el espectro electrónico y resulta que bajo estas características el estado superconductor tiene una energía menor al estado normal, es decir, el estado superconductor es el estado base.

A pesar de que la formación de pares de Cooper parece dar una buena explicación al fenómeno de la superconductividad, no puede predecir qué compuestos podrían presentar superconductividad y tampoco explica los superconductores tipo II.

Actualmente la superconductividad a altas T_c es un tema abierto ya que no hay una teoría aceptada que explique el fenómeno, sin embargo, la mayoría de los desarrollos actuales apuntan a que los pares de Cooper en supercon-

ductores tipo II, se forman por hoyos y no por electrones, esto conlleva a un acoplamiento más fuerte que en los superconductores convencionales (de tipo I).

B.1. Superconductividad en boruros

Con el compuesto Nb_3Ge [46], se obtuvo una temperatura crítica de 23 K, éste ocurrió en el año de 1973 y por varios años, ésta fue la temperatura crítica más elevada. Sin embargo, en 1986 con el descubrimiento de los superconductores de alta temperatura crítica (HTSC) por G. Bednorz y A. Müller [47], se dio a conocer un material cerámico, formado por La-Ba-Cu-O, el cuál presenta una temperatura crítica muy por encima de la predicha por la teoría BCS. Se observó que los nuevos cupratos superconductores eran muy diferentes a los superconductores descubiertos hasta el momento, tanto en la composición, estructura cristalina y muy posiblemente en el mecanismo de interacción que permite la transición al estado superconductor. Para 1987 se habían alcanzado T_c tan altas como la del YBCO de 93 K a presión ambiente [48]. Actualmente los cerámicos superconductores con temperaturas críticas más altas son los cupratos de mercurio, sintetizados en 1993 por Putlin *et al* [49] cuya estequiometría es $HgBa_2CuO_{4+x}$.

El compuesto MgB_2 es un material conocido desde los años 50, pero fue hasta el año 2001 que Nagamatsu *et al* [4] encuentran que es un superconductor a 39K, el mismo año, se descubrió la primer perovskita superconductora intermetálica $MgCNi_3$ con T_c de aproximadamente 8 K [50]. Además de que no contiene oxígeno, el hecho de que la superconductividad ocurra en lugar del ferromagnetismo en un compuesto que contiene mucho níquel, es una de las sorpresas que éste material ha ofrecido para mayores consideraciones[52]. El descubrimiento de superconductividad en MgB_2 confirma las predicciones de superconductividad con altas T_c en compuestos que contienen elementos ligeros. Se cree que el boro tiene un papel crucial en la superconductividad de los compuestos tipo MgB_2 [30].

Durante las décadas de los 50's, 60's y 70's, se había estudiado el mecanismo de superconductividad en otros compuestos intermetálicos, por lo que fue posible describir las propiedades físicas básicas del MgB_2 en tan solo año y medio. Una de sus características más importantes, además de su elevada T_c , es que la superconductividad en éste compuesto se da gracias a la interacción electrón-fonón[?], lo cuál es de gran importancia ya que la teoría BCS explica estas propiedades[28]. Después de esto, se empezaron a investigar más a

fondo las propiedades de los boruros y otras fases como diboruros, hexaboruros y dodecaboruros. Las fases basadas en Zr son interesantes debido a que algunas son superconductores, como por ejemplo el ZrB y el ZrB₁₂ a T_c aproximadamente de 2.8-3.4 K y 6 K respectivamente [11] [15]. Los resultados aún son controversiales ya que algunos autores reportan superconductividad en algunos compuestos, mientras otros autores no lo consideran así. Éste es el caso del TaB₂, Gasparov *et al* [16] no lo caracteriza como superconductor, pero recientemente Kaczorowski *et al* en 2001 [31] reportaron superconductividad a 9.5 k.

Los diboruros de metales de transición presentan una combinación de propiedades únicas como estabilidad química, puntos de fusión muy elevados (más elevados que el punto de fusión del metal del cuál está hecho), gran dureza, alta conductividad térmica y baja resistividad eléctrica [?]. El ZrB₁₂ tiene la temperatura crítica (T_c ~ 6K) más alta de la familia de los dodecaboruros [11][25], es un compuesto cúbico cristalino (ver figura 1.4) no isoestructural al MgB₂; por otro lado el ZrB₂ no es superconductor. Aunque las propiedades electrónicas de diboruros de metales de transición están bien estudiadas, los detalles de la estructura electrónica del ZrB₂ y ZrB₁₂ no están del todo claras.

Se han realizado comparaciones entre la densidad de estados (DOS) teórica y experimental obtenida por XPS y UPS para ZrB₂ y ZrB₁₂ [23] para entender el papel del estado químico vía la energía de enlace de los orbitales y la banda de valencia en las propiedades electrónicas de éstos compuestos. Sin embargo, estos trabajos no son concluyentes para explicar la superconductividad en los diboruros, se dice que las correlaciones electrón-electrón son débiles, comparando con cálculos de la estructura de banda y apoyan un mecanismo de apareamiento de electrones de manera convencional (electrón-phonon coupling) [35],[36],[37], en conjunto es una contribución de múltiples bandas sobre todo en MgB₂ [33]. También se ha sospechado que en MgB₂ se daba la superconductividad por variaciones del gap debido a impurezas [38], [39].

Con medidas de la capacidad calorífica, C_v, de un monocristal MgB₂ se ha explicado que la superconductividad en este material es debido a la interacción de dos bandas con una pequeña anisotropía y un gap anisotrópico de mayor tamaño [40],[41]. El modelo de dos bandas hasta ahora es el más aceptado para explicar la superconductividad en MgB₂[42],[43]; sin embargo, con el descubrimiento de que ZrB₂ no era superconductor pero el ZrB₁₂ si lo es, se hacen nuevas consideraciones para explicar superconductividad en los diboruros.

Bibliografía

- [1] C. Kittel, Introducción a la física del estado sólido, Reverte, 3a. edición, España, 1995.
- [2] Robert M. Rose, Lawrence A. Shepard, John Wulff. Propiedades Electrónicas. Ed. Limusa-Wiley, S.A. México 1968.
- [3] Introducción a la Física Cuántica. L.L. Goldin, G.I. Nóvikova. Mir. Moscú. 1990.
- [4] Jun Nagamatsu, Norimasa Nakagawa, Takahiro Muranaka, Yuji Zenitani, Jun Akimitsu., Nature, VOL 410 (2001) 63-64.
- [5] R.Kiessling, J. Electrochem. Soc. 98(1951) 166.
- [6] L.Brewer, D.L. Sawyer, D.H. Templeton, C.H. Dauben, J.Am. Ceram. Soc. 34(1951) 173.
- [7] H.J.Juretschke, R. Steinitz, J.Phys.Chem. Solids 4 (1958) 118.
- [8] A.S. Cooper, E. Corenzwit, Ld. Longinotti, B.T. Matthias, W.H. Zachariasen, Proc.Nat. Acad. Sci. 67 (1970) 313.
- [9] J. Akimitsu, comunicación privada.
- [10] G.V. Samsonov, Yu. M. Goryachev and B. A. Kovenskaya. J. Less. Com. Met. 47(1976) 147-156.
- [11] Matthias BT, Geballe TH, Andres K, Corenzwit E, Hull GW, Maita JP. Sciences 1968;159 (3814):530-1.
- [12] Gasparov VA, Sidorov NS, Zver'kova II. Phys Rev B (2006) 73 94510.
- [13] Geballe TH, Matthias BT, Anders K, Maita JP, Cooper AS, Corenzwit E.. Science 1968;160 (3835):1443-4.

- [14] Paderno Y, Shitsevalova N, Batko I, Flahbart K, Misioerek H, Mucha J, et al. *J Alloys Comp* (1995);219: 215–8.
- [15] Savitskii E. M., Baron V. V., Efimov Y. V., Bychkova M. I. and Myzenkova L. F. *Superconducting Materials* (New York : Plenum), 1973.
- [16] Gasparov, V.A.; Sidorov, N.S.; Zver'kova, I. I.; Kulakov, M.P. *JETP Lett.* 2001, 73 (10), 532-535.
- [17] Hulm, J.K.; Matthias, B-T- *Phys. Rev.* 1951, 82 (2), 273-274.
- [18] Cooper, A.S.; Corenzwit, E.; Longinotti, L.D.; Matthias, B.T.; Zachariasen, W.H.P. *Nat. Acad. Sci. USA* 1970, 67(1), 313-319.
- [19] Kempter, C.P.; Fries, R.J. *J. Chem. Phys.* 1961, 34, 1994-1995.
- [20] Kiessling, R. *Acta Chem.Scand.* 1947, 1, 893-916.
- [21] R. Escamilla, o. Lovera, T. Akachi, A. Duran, R. Falconi, F. Morales, R.J. Escudero, *Phys.;Condens. Matter.* 16 (2004) 5979.
- [22] R. Escamilla, L. Huerta, *Supercond. Sci. Technol.* 19 (2006) 623.
- [23] L. Huerta, A. Durán, R. Falconi, M. Flores, R. Escamilla. Comparative study of the core level photoemission of the ZrB_2 and ZrB_{12} . *Physica C* 470 (2010) 456–460.
- [24] Leyarovska, E. Leyarovski, J. *Less-Common. Met.* 67 (1979) 249.
- [25] R. Lortz, Y. Wang, S. Abe, C. Meingast, Y.B. Paderno, V. Filippov, A. Junod, *Phys.Rev. B* 72 (2005) 024547.
- [26] N.I. Medvedeva, A.L. Ivanoskii, J.E. Medvedeva y A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* 64, 020502 (2001).
- [27] J. Kortus, I.I. Mazin, K.D. Belashchenko, V.P. Antropov y L.L. Boyer, *Phys. Rev. Lett.* 86, 4656 (2001).
- [28] Bardeen J, Cooper L N and Schrieffer J R 1957 *Phys. Rev.* 108 1175.
- [29] Eremets M I, Struzhkin V V, Mao H K and Hemley R J 2001. Superconductivity in Boron *Science* 293 272.
- [30] Kortus J, Mazin I I, Belashchenko K D, Antropov V P and Boyer L L 2001 Superconductivity of metallic boron in MgB_2 *Phys. Rev. Lett.* 86 4656.

- [31] Kaczorowski, D.; Zaleski, A.J.; O.J.; Klamut, J. cond-mat/0103571 (no publicado).
- [32] Bennemann, K.H.; Ketterson, J.B. Superconductivity, Conventional and Unconventional Superconductors, Vol.1, Springer, Heidelberg, Alemania, 2008.
- [33] C. Jariwala, A. Chainani, S. Tsuda, T. Yokoya, S. Shin, Y. Takano, K. Togano, S. Otani, and H. Kito. Comparative study of the electronic structure of MgB2 and ZrB2. Phys. Rev. B 68, 174506, 2003.
- [34] I. R. Shein and A. L. Ivanovski. 2003 Physics of the Solid State 45 1429.
- [35] R. Osborn, E. A. Goremychkin, A. I. Kolesnikov, and D. G. Hinks, Phys. Rev. Lett. 87 1, 017005, 2001.
- [36] J. Teyssier, A. Kuzmenko, D. van der Marel, R. Lortz, A. Junod, V. Filipov and N. Shitsevalova. Phys. Stat. sol. (c) 3, 9, 3114-3117, 2006.
- [37] O. V. Dolgov and A. A. Golubov. Phys. Rev. B. 77, 214526, 2008.
- [38] S. Tsuda, T. Yokoya, T. Kiss, Y. Takano, K. Togano, H. Kito, H. Ihara, and S. Shin, Phys. Rev. Lett. 87, 177006, 2001.
- [39] V.P.S. Awana, A. Vajpayee, M. Mudgel, V. Ganesan, A.M. Awasthi, G.L. Bhalla, and H. Kishan., Eur. Phys. J. B 62, 281–294 (2008).
- [40] F. Bouquet, Y. Wang, I. Sheikin, T. Plackowski, A. Junod, S. Lee, and S. Tajima, Phys. Rev. Lett. 89, 257001 (2002).
- [41] O. V. Dolgov and A. A. Golubov, Phys. Rev. B 77, 214526. 2008.
- [42] A.Y. Liu, I.I. Mazin, and J. Kortus, Phys. Rev. Lett. 87, 087005, 2001.
- [43] A.A. Golubov, J. Kortus, O.V. Dolgov, O. Jepsen, Y. Kong, O.K. Anderson, B.J. Gibson, K. Ahn, and R.K. Kremer, J. Phys. Condens. Matter 14, 1353 2002.
- [44] Y. Champion, S. Hagège. A study of composite interfaces in the Zr-ZrBz syste, Journal of Materials Science Letters II (1992) 290-293.
- [45] Ideas fundamentales de la superconductividad. Oracio Navarro Chávez, Rafael Baquero Parra. UNAM, 2007.
- [46] Gavaler, J. R. Appl. Phys. Lett. 1973, 23, 480-482.

- [47] Bednorz, G.; Müller, A. *Z. Phys. B Con. Mat.* 1986, 64, 189-193.
- [48] Wu, M. K.; Ashburn, J.R.; Torng, C. J.; Hor, P.H.; Meng, R. L.; Gao, L.; Huang, Z. J.; Wang, Y.Q.; Chu, C. W. *Phys. Rev. Lett.* 1987, 58, 908-910.
- [49] Putilin, S. N.; Antipov, E.V.; Chmaissem, O.; Marenzio, M. *Nature* 1993, 362, 226-228.
- [50] T. He, Q. Huang, A. P. Ramirez et al., "Superconductivity in the non-oxide perovskite MgCNi₃," *Nature*, vol. 411, no. 6833, pp. 54–56, 2001.
- [51] Kamihara, Y.; Hiramatsu, H.; Hirano, M; Kawamura, R.; Yanagi, H.; Kamiya, T.; Hosono, H. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128 (31), 10012-10013.
- [52] Q. Eugenia Paola Arévalo López. Estudio de las propiedades estructurales y superconductoras de los diboruros del tipo MB_{2+x}, donde M = Mo y Nb. Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ciencias, México. D.F.
- [53] Yoshio Waseda. Eiichiro Matsubara, Kozo Shinoda. *X-Ray Diffraction Crystallography. Introduction, Examples and Solved Problems.*
- [54] George Will-Powder Diffraction The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data (2005).
- [55] B.E Warren. *X-Ray Difrraction. Dover, Second Edition, 1990.*
- [56] Young, R.A. *The rietveld Method, Oxford University Press, New York, Usa, 1993.*
- [57] Giacovazzo, C; Monaco, H. L.; Viterbo, D.; Scordani, F.; Gilli, G.; Zanotti, G.; Catti, M. *Fundamentals of Crystallography, Oxford University Press, Great Britain, 1992.*
- [58] P. Debye, and P. Scherrer, *Interferenzen an regellos orientierten Teilchen in Röntgenlight, Phys. Z.17, 277 (1916).*
- [59] Albert.W. Hull, *A new method of chemical analysis, J. Am. Chem. Soc.* 41, 1168 (1919).
- [60] J.D. Hanawalt, H.W. Rinn, and L.K. Frevel, *Chemical analysis by X-ray diffraction, Ind. Eng.Chem. Anal.* 10, 457 (1938).

- [61] Química de los elementos (Chemistry of the Elements). Greenwood y Earnshaw. 1997.
- [62] The Chemical Elements and their Compounds. N.V. Sidgwick Greenwood y Earnshaw. Oxford at the Clarendon Press, 1962.
- [63] John F. Watts, John Wolstenholme. An introduction to SURFACE ANALYSIS by XPS and AES. Wiley (2003).
- [64] D. Briggs- Surface Analysis of Polymers by XPS and Statics SMS. Cambridge University Press, 2005.
- [65] Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy 1st ed. C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, and J. F. Moulder (G. E. Muilenberg, editor), Perkin-Elmer Corporation (Physical Electronics), 1979 (1st edition).
- [66] Powell CJ, Jablonski A. Evaluation of calculated and measured electron inelastic mean free path near solid surfaces. J Phys Chem Ref Data 1999;28:19.
- [67] Gergely G. Elastic backscattering of electrons: determination of physical parameters of electron transport processes by elastic peak electron spectroscopy. Prog Surf Sci 2002;71:31.
- [68] Seah M, Dench WA. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard database for electron inelastic mean free paths in solids. Surf Interface Anal 1979;1:2.
- [69] Tanuma S, Powell CJ, Penn DR. Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50-2000 eV range. Surf Interface Anal 1994;21:165.
- [70] Jablonski A, Mrozek P, Gergely G, Menyhard M, Sulyok A. The inelastic mean free path of electrons in some semiconductor compounds and metals. Surf Interface Anal 1994;6:291.
- [71] R.F. Roberts, D.L. Allara, C.A. Pryde, D.N.E. Buchanan, N.D. Hobbins. Mean free path for inelastic scattering of 1.2 keV electrons in thin poly(methylmethacrylate) films. Surf. Interface Anal. 1980, 2, 5.
- [72] Attard G. y Barnes C. (1998). Surfaces. Nueva York: Oxford University Press Inc.