



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

*ESTUDIO DE PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y DE TRANSPORTE
ELECTRÓNICO EN ALEACIONES QUE CONTIENEN PALADIO
(Pd-Ti, Pd-Cr y Pd-Cu+S)*

TESIS

que para optar por el grado de:

DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

M. en C. Carlos Reyes Damián

TUTOR PRINCIPAL:

Dr. Roberto Escudero Derat
Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

Dr. Francisco Morales Leal
Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM

Dra. Renela María Valladares Mc Nelis
Facultad de Ciencias-UNAM

Ciudad Universitaria, Cd. Mx, Septiembre 2020



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.

*A las dos personas que me impulsaron para concluir este trabajo,
gracias por ser mi inspiración:
Ana Karla y Raúl Isidro*

Agradecimientos

Gracias a cada una de las personas que de alguna forma me ayudaron a concluir esta tesis.

Principalmente a mi tutor el Dr. Roberto Escudero Derat que hizo todo lo posible para que pudiera concluir este proyecto a pesar de todas las adversidades técnicas que se encontraron en el camino. Por la orientación y guía no solo dentro de la ciencia sino en varios ámbitos de la vida.

Al Dr Francisco Morales Leal y la Dra. Renela Valladares Mc Nelis por su apoyo incondicional en este proyecto de tesis. Por los valiosos consejos que me dieron durante estos años de trabajo.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) que fue como mi casa durante estos últimos años. Y en especial a Ana K. Bobadilla Valencia por el suministro de helio líquido, a Omar Novelo Peralta y Josué E. Romero Ibarra del Laboratorio Universitario de Microscopía Electrónica (LUME) por el apoyo con las imágenes de microscopía electrónica, y a Omar A. Pompa García, Alberto López Vivas y Cain Gonzáles Sánchez por el soporte técnico computacional.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de posgrado.

A mis compañeros de laboratorio que hicieron agradable mi estadía en el IIM todos estos años.

Por último y no menos importante a mis padres y hermanos que siempre estuvieron a mi lado para apoyarme.

Índice general

1. Introducción	1
2. Marco Teórico	3
2.1. Magnetismo	3
2.2. Estado Superconductor	7
3. Antecedentes de los Sistemas de Estudio	14
3.1. Sistema Pd-X (X=H, D, T)	14
3.2. Sistema Pd-Ti	17
3.3. Sistema Pd-Cr	20
3.4. Sistema Pd-Metal-H	21
3.5. Sistema Cu-S-Pd	23
4. Objetivos e Hipótesis	29
4.1. Objetivos	29
4.2. Hipótesis	29
5. Desarrollo Experimental	31
5.1. Síntesis de Muestras PdCr y Pd-Ti	31
5.2. Síntesis de Muestras Cu-S-Pd	32
5.3. Difracción de Rayos X	39
5.4. Microscopia Electrónica	40

5.5. Medidas Magnéticas a Bajas Temperaturas	42
5.6. Medidas de Propiedades Físicas a Bajas Temperaturas	43
5.7. Medidas Magnéticas a Altas Presiones	44
5.8. Hidrogenación de las Muestras	46
6. Resultados y Discusión	47
6.1. Pd-Ti	47
6.1.1. $Ti_{0.85}Pd_{0.15}$	47
6.1.2. $Ti_{0.8}Pd_{0.2}$	59
6.1.3. $Ti_{0.75}Pd_{0.25}$	69
6.1.4. Parámetros del estado normal y superconductor de las aleaciones Ti-Pd .	79
6.2. Cu-S-Pd	79
6.3. PdCr	87
7. Conclusiones	92
A. Determinación de la Presión en la Celda	94
B. Publicación	96

Índice de tablas

3-1. Concentración ideal de Cu, Ag y Au en la aleación Pd-X (X=Cu,Ag y Au), así como la cantidad de hidrógeno absorbida por la aleación optima que da como resultado la mayor temperatura crítica [40].	23
3-2. Concentraciones de CuS en Bi-2212 junto con la temperatura crítica de esta sustitución parcial realizada en el año 2000 [43].	25
5-1. Concentración inicial de los elementos junto con los parámetros importantes del método de síntesis de las muestras del sistema Cu-Pd-S.	33
6-1. Parámetros del estado normal y superconductor del intermetálico $Ti_{0.85}Pd_{0.15}$, estos fueron determinados sin presión hidrostática.	57
6-2. Parámetros del estado normal y del estado superconductor determinados en este trabajo (marcados con un asterisco “*”) y los reportados previamente para varias concentraciones de Ti-Pd.	79
A-1. Valores de temperatura crítica al inicio de la transición obtenidos de la Figura A-1, la diferencia de estos valores fueron usados para determinar el cambio en la presión hidrostática de la región de la muestra	94

Índice de figuras

2-1. Variación espacial del parámetro de orden $\psi(x)$ y el campo magnético $H_m(x)$ en las cercanías de una interfaz metal normal/superconductor para a) $\kappa \ll 1$, $\lambda \ll \xi$ y b) $\kappa \gg 1$, $\lambda \gg \xi$	13
3-1. Curva de calibración de la muestra patrón de Pd (m=0.2575 g) proporcionada por la compañía Quantum Design, los puntos son datos de magnetización de la muestra patrón obtenidos a una temperatura fija de 298 K y variando el campo magnético en un ciclo que comienza y termina en 0 Oe. La línea roja es un ajuste lineal de los datos en donde se observa la dependencia de la magnetización con el campo magnético H_m sin presentar histéresis.	15
3-2. Curva de la susceptibilidad en bulto de un monocristal de paladio (cuadros) comparada con una muestra estandar de paladio en polvo (línea continua). La gráfica fue generada con los datos de la referencia [18].	15
3-3. Dependencia de la temperatura crítica con el contenido de H, D y T en Pd. Gráfica generada con los datos reportados en la referencia [5].	16
3-4. (a) Diagrama de fase del sistema Pd-H. (b) Absorción de hidrógeno respecto al tiempo a diferentes isothermas. Gráficas generadas con los datos reportados en la referencia [19].	17
3-5. Comportamiento de la T_C y el parámetro de red a en función de la concentración de Pd, las muestras son películas delgadas de $Ti_{1-x}Pd_x$. Gráficas generadas con los datos reportados en la referencia [21].	18

3-6. Gráfica del comportamiento del campo crítico H_{C2} como función de la temperatura de la aleación $Ti_{0.85}Pd_{0.15}$, la línea representa el ajuste del modelo WHH y los datos experimentales son representados por barras donde el largo de la barra representa el ancho de la transición superconductora. Gráfica generada con los datos reportados en la referencia[31].	19
3-7. Comportamiento de la T_C en función de la concentración de Pd en las aleaciones $Ti_{1-x}Pd_x$. La gráfica se realizó con datos tomados de la referencia [32].	20
3-8. Gráfica de la susceptibilidad magnética de cromo puro y aleaciones de Cr-Ni como función de la temperatura, en ésta se observa una transición magnética alrededor de 311 K que corresponde a la temperatura de Néel. La inclusión de Ni hace que la temperatura de Néel disminuya conforme se aumenta el contenido de Ni. Gráfica generada con los datos reportados en la referencia [34].	21
3-9. Resistividad eléctrica como función de la temperatura de las aleaciones Pd-Cr con baja concentración de Cr después de un proceso de hidrogenación: (a) 0% atómico con H/M= 0.69, (b) 0.24% atómico con H/M= 0.67, (c) 0.65% atómico con H/M= 0.59, (d) 1.7% atómico con H/M= 0.63, (e) 3.5% atómico con H/M= 0.5. Las gráficas fueron generadas con los datos reportados en la referencia [39].	22
3-10. Comportamiento de la T_C en función de la concentración de metal noble en las aleaciones hidrogenadas Pd-Ag, Pd-Au y Pd-Cu. Gráfica generada con los datos reportados en la referencia [40].	23
3-11. Solubilidad del hidrógeno en aleaciones de Pd-Au, Ag, Pt a 1 atmósfera de presión para diferentes temperaturas. Gráficas generadas con los datos reportados en la referencia [41].	24
3-12. Dependencia de la susceptibilidad magnética AC de CuS medida con un campo magnético de 10 Oe a una frecuencia de 10 kHz. La flecha marcan el inicio de la transición. La gráfica fue generada con los datos reportados en la referencia [44].	26
3-13. Transición superconductora de la muestra que contiene Cu-S-Pd con una temperatura crítica de alrededor de 22 K.	27

3-14. Difractograma de la muestra superconductora de Pd-Cu-S, la comparación con la base de datos de Match! muestra presencia de varias fases como Cu ₂ S, CuPd y PdS principalmente.	28
5-1. Programa de temperaturas para una mufla programable, en el cual SV# representa una temperatura en °C inicial o final según el numero de paso y T# es el tiempo que tarda en llegar de la temperatura inicial a la final. Si SV inicial es igual a SV final se generan escalones donde la temperatura se mantiene constante por un tiempo T#.	38
5-2. Diagrama de la geometría Bragg-Bretano.	40
5-3. Esquema de la celda de altas presiones Quantum Design.	46
6-1. El patrón de difracción de rayos X experimental de Ti _{0.85} Pd _{0.15} son los puntos negros de la gráfica. El patrón calculado por medio del refinamiento Rietveld se muestra como la línea roja que está sobrepuesta en el patrón experimental. Las posiciones de las reflexiones calculadas son las líneas verticales verdes y las asociadas a la referencia Ti _{0.8} Pd _{0.2} son las líneas verticales naranjas. Por último se muestra la diferencia entre el patrón calculado y el experimental como una línea azul. Con estos resultados podemos asociar la fase $Im\bar{3}m$ a la muestra Ti _{0.85} Pd _{0.15}	49
6-2. Comportamiento de la susceptibilidad magnética de Ti _{0.85} Pd _{0.15} a bajas temperaturas, para esta medida se uso un campo magnético de 10 Oe y los modos de enfriamiento sin campo aplicado (ZFC) y con campo aplicado (FC). La flecha marca la temperatura a la cual comienza la transición superconductora.	50
6-3. Comportamiento de la resistencia eléctrica sin campo magnético aplicado. En el recuadro se presenta el comportamiento a bajas temperaturas donde se observa que la transición al estado superconductor comienza en 3.7 K.	50

6-4. **(a)** Curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado obtenidas a diferentes temperaturas. **(b)** el campo crítico H_{C1} obtenido de cada isoterma se graficó en función de la temperatura para obtener la extrapolación del valor de H_{C1} a $T=0$ K. Para esto se uso un ajuste parabólico de los datos experimentales (línea punteada). 52

6-5. **(a)** Comportamiento de la resistencia eléctrica a diferentes campos magnéticos aplicados como función de la temperatura. **(b)** La temperatura crítica se tomo en el punto donde comienza la transición de cada curva y se le asigno el valor del campo aplicado como H_{C2} . El valor de H_{C2} a $T=0$ K se calculó usando la aproximación de WHH donde $(\frac{dH_{C2}}{dT})_{T=T_C}$ es tomado como el valor del la pendiente del ajuste lineal cerca de la temperatura crítica cuando $H_m=0$ Oe (3.7 K). 53

6-6. Gráfica del comportamiento a bajas temperaturas de C_p y C_e con un campo magnético aplicado de 0 Oe. C_p por encima de la transición superconductor se ajusto a un polinomio de la forma $C_p = \gamma T + \beta T^3$ para poder determinar los parámetros γ y β (línea discontinua azul). Para obtener la energía de la brecha prohibida superconductor, C_e se ajustó con la función $C_e = Ae^{(-\Delta/k_B T)}$ por debajo de 3 K (línea verde). 56

6-7. Comportamiento de la susceptibilidad magnética de $Ti_{0.85}Pd_{0.15}$ a altas presiones, en el recuadro se aprecia el efecto de la presión sobre la temperatura crítica el las medidas ZFC hechas con un campo magnético de 10 Oe con diferentes valores de presión. 58

6-8. Gráfica del comportamiento de la temperatura crítica en función de la presión hidrostática, la pendiente del ajuste lineal nos relaciona el cambio de la T_C con el aumento de presión. 59

6-9. Patrón de difracción de rayos X de la muestra $\text{Ti}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}$ M1 en el cual se observa una fase que corresponde claramente a Ti_2Pd al compararla con la base de datos del programa Match!. Sin embargo una reflexión alrededor 65° encerrada en un círculo negro podría corresponder con la reflexión (200) de la fase $Im\bar{3}m$ asociada a $\text{Ti}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}$ 60

6-10. Comportamiento de la susceptibilidad magnética a bajas temperaturas de la muestra $\text{Ti}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}$ M1 , en la gráfica se puede apreciar una transición superconductora alrededor de los 3.59 K. La medida fue hecha con un campo magnético aplicado de 10 Oe en los modos ZFC y FC. 61

6-11. Comportamiento de la susceptibilidad magnética a bajas temperaturas de la muestra $\text{Ti}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}$ M2, en la gráfica se puede apreciar una transición superconductora alrededor de los 3.58 K. La medida fue hecha con un campo magnético aplicado de 10 Oe en los modos ZFC y FC. 61

6-12. Comportamiento de la resistencia eléctrica sin campo magnético aplicado de la muestra $\text{Ti}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}$ M1. En el recuadro se observa el comportamiento a bajas temperaturas donde se observa que la transición al estado superconductor comienza alrededor de 3.5 K. 62

6-13. Comportamiento de la resistencia eléctrica sin campo magnético aplicado de la muestra $\text{Ti}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}$ M2. En el recuadro se observa el comportamiento a bajas temperaturas donde se observa que la transición al estado superconductor comienza alrededor de 3.5 K. 63

6-14. Gráfica del comportamiento a bajas temperaturas de C_p y C_e para $\text{Ti}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}$ M1 con un campo aplicado de 0 Oe. C_p por encima de la transición superconductora se ajustó a un polinomio de la forma $C_p = \gamma T + \beta T^3$ para poder determinar los parámetros γ y β (línea discontinua azul). Para obtener la energía de la brecha prohibida superconductora, C_e se ajustó con la función $C_e = Ae^{(-\Delta/k_B T)}$ por debajo de 3.3 K (línea verde). 64

6-15. Gráfica del comportamiento a bajas temperaturas de C_p y C_e para $Ti_{0.8}Pd_{0.2}$ M2 con un campo aplicado de 0 Oe. C_p por encima de la transición superconductor se ajusto a un polinomio de la forma $C_p = \gamma T + \beta T^3$ para poder determinar los parámetros γ y β (línea discontinua azul). Para obtener la energía de la brecha prohibida superconductor, C_e se ajustó con la función $C_e = Ae^{(-\Delta/k_B T)}$ por debajo de 3.3 K (línea verde). 65

6-16. Comportamiento de la susceptibilidad magnética a bajas temperaturas de la muestra $Ti_{0.8}Pd_{0.2}$ M2 después de un proceso de hidrogenación, en la gráfica se puede apreciar una transición superconductor alrededor de los 3.54 K. La medida fue hecha con un campo magnético aplicado de 10 Oe en los modos ZFC y FC. 66

6-17. Comportamiento de la susceptibilidad magnética a bajas temperaturas de la muestra $Ti_{0.8}Pd_{0.2}$ M2 después de un proceso de hidrogenación, en la gráfica se puede apreciar una transición superconductor alrededor de los 3.54 K. La medida fue hecha con un campo magnético aplicado de 20 Oe en los modos ZFC y FC, el recuadro muestra una ampliación de las medidas ZFC cerca de la temperatura de transición. 67

6-18. Comportamiento de la magnetización de la muestra $Ti_{0.8}Pd_{0.2}$ M2 a una temperatura de 2 K después de un proceso de hidrogenación, en el recuadro se observa una ampliación de la región cercana a 0 Oe. 68

6-19. Patrón de difracción de rayos X de la aleación $Ti_{0.75}Pd_{0.25}$ M1 en el cual se observa una segregación de Ti, la fase Ti_2Pd y otras fases no identificadas. 69

6-20. Comportamiento de la susceptibilidad magnética a bajas temperaturas de la muestra $Ti_{0.75}Pd_{0.25}$ M1, en la gráfica se puede apreciar una transición superconductor alrededor de los 3.58 K. La medida fue hecha con un campo magnético aplicado de 10 Oe en los modos ZFC y FC. 70

6-21. Comportamiento de la resistencia eléctrica como función de la temperatura de la muestra $\text{Ti}_{0.75}\text{Pd}_{0.25}$ M1. Se puede determinar un comienzo de la transición al estado superconductor alrededor de 3.5 K.	71
6-22. Gráfica del comportamiento a bajas temperaturas de C_p y C_e para $\text{Ti}_{0.75}\text{Pd}_{0.25}$ M1 con un campo aplicado de 0 Oe. C_p por encima de la transición superconductor se ajustó a un polinomio de la forma $C_p = \gamma T + \beta T^3$ para poder determinar los parámetros γ y β (línea discontinua azul). Para obtener la energía de la brecha prohibida superconductor, C_e se ajustó con la función $C_e = Ae^{(-\Delta/k_B T)}$ por debajo de 3 K (línea verde).	71
6-23. Comportamiento de la susceptibilidad magnética a bajas temperaturas de la muestra $\text{Ti}_{0.75}\text{Pd}_{0.25}$ M2, en la gráfica se puede apreciar una transición superconductor alrededor de los 3.7 K. La medida fue hecha con un campo magnético aplicado de 10 Oe en los modos ZFC y FC.	72
6-24. Comportamiento de la resistencia eléctrica como función de la temperatura de la muestra $\text{Ti}_{0.75}\text{Pd}_{0.25}$ M2. Se puede determinar un comienzo de la transición al estado superconductor alrededor de 3.7 K.	73
6-25. El patrón de difracción de rayos X experimental de $\text{Ti}_{0.75}\text{Pd}_{0.25}$ M2 son los puntos negros de la gráfica. El patrón calculado por medio del refinamiento Rietveld se muestra como la línea roja que está sobrepuesta en el patrón experimental. Los planos de reflexión concuerdan con los de Ti_2Pd . Por último se muestra la diferencia entre el patrón calculado y el experimental como una línea azul.	74
6-26. (a) Microestructura de la muestra $\text{Ti}_{0.75}\text{Pd}_{0.25}$ M2, en donde se aprecia la formación de dos tipos de estructuras: unas alargadas de forma irregular y otras en menor concentración y tamaño en forma de roseta. (b) Segregación de fases de la muestra $\text{Ti}_{0.75}\text{Pd}_{0.25}$ M2. Ambas imágenes se generaron con la combinación de electrones retrodispersados y electrones secundarios	75

6-27. Analisis de comoposición de la muestra $Ti_{0.75}Pd_{0.25}$ M2. (a) Microestructura de la muestra M2. (b) Presencia de titanio en la microestructura. (c) Presencia de paladio en la microestructura. (d) Región con presencia de fases segregadas. (e) Presencia de Ti en la región de fases segregadas, se muestra una mayor densidad de puntos en la zona mas oscura de la muestra lo que indica mayor presencia de titanio. (f) Presencia de Pd en la región de fases segregadas, se muestran zonas mas oscuras en donde hay una menor presencia de paladio.	76
6-28. Gráfica del comportamiento de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura de una de las muestras de Ti_2Pd , la medida se realizó con un campo magnético aplicado de 50 Oe en los modos ZFC y FC.	77
6-29. Comportamiento de la susceptibilidad magnética de $Ti_{0.75}Pd_{0.25}$ M2 a altas presiones, las medidas se realizaron con un campo de 10 Oe en el modo ZFC para 3 presiones diferentes.	78
6-30. Gráfica del comportamiento de la temperatura crítica en función de la presión hidrostática, la pendiente del ajuste lineal nos relaciona el cambio de la T_C con el aumento de presión.	78
6-31. Patrón de difracción de rayos X de la muestra M7 en el cual se determinó una mezcla de fases binarias al compararla con la base de datos del programa Match!, éstas corresponden a fases de CuS y PdS.	80
6-32. Patrón de difracción de rayos X de la muestra M8 en el cual se determinó una mezcla de fases binarias al compararla con la base de datos del programa Match!, éstas corresponden a fases de CuS, $Cu_{1.95}S$ y PdS_2	81
6-33. Patrón de difracción de rayos X de la muestra M9 en el cual se determinó una mezcla de fases binarias al compararla con la base de datos del programa Match!, éstas corresponde a fases de CuS Cu_9S_5 y PdS_2	81
6-34. Gráfica del comportamiento de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura de M16, la medida se realizó con un campo magnético aplicado de 200 Oe en los modos ZFC y FC.	82

6-35. Gráfica del comportamiento de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura de M19, la medida se realizó con un campo magnético aplicado de 200 Oe en los modos ZFC y FC.	82
6-36. Gráfica del comportamiento de $M(H_m)$ a una temperatura constante de 40 K de la muestra M19. El ciclo se realizó hasta un campo magnético de ± 50000 Oe.	83
6-37. Fotos tomadas a algunas de las muestras para ejemplificar la diferente coloración que se obtenía en las pastillas sintetizadas, en la superficie de estas pastillas se distinguen formaciones de estructuras.	84
6-38. Micrografías de algunas muestras de Cu-S-Pd que muestran las diferentes microestructuras que se forman, así como la segregación de fases que se ven en diferentes escalas de grises.	85
6-39. Micrografía donde se muestra la región a la cual se le hizo el análisis de composición por medio de EDS de la muestra M14, en la gráfica se muestra contribución de los 3 elementos Pd, Cu y S.	85
6-40. Comportamiento de la susceptibilidad magnética de la microestructura que crecía en la superficie de la muestra M14, para esta medida se usó un campo magnético de 10 Oe y los modos de enfriamiento ZFC y FC.	86
6-41. Comportamiento de la resistencia eléctrica sin campo magnético aplicado de la estructura que crecía en la superficie de la muestra M14.	86
6-42. Comportamiento de la susceptibilidad magnética de PdCr M1 en el intervalo de temperaturas 0-300 K, para esta medida se usó un campo magnético de 100 Oe y los modos de enfriamiento sin campo magnético aplicado (ZFC) y con campo aplicado (FC).	88
6-43. Comportamiento de la susceptibilidad magnética de PdCr M2 en el intervalo de temperaturas 0-300 K, para esta medida se usó un campo magnético de 100 Oe y los modos de enfriamiento sin campo magnético aplicado (ZFC) y con campo aplicado (FC).	88

6-44. Comportamiento de la resistencia eléctrica sin campo magnético aplicado de la muestra M1.	89
6-45. Comportamiento de la susceptibilidad magnética de PdCr M1 en el intervalo de temperaturas 0-300K después de un proceso de hidrogenación de 36 horas, para esta medida se uso un campo magnético de 100 Oe y los modos de enfriamiento sin campo aplicado (ZFC) y con campo aplicado (FC).	90
6-46. Comportamiento de la susceptibilidad magnética de PdCr M1 en el intervalo de temperaturas 0-80 K después de un proceso de hidrogenación de 67 horas, para esta medida se uso un campo magnético de 100 Oe y solo en el modo de enfriamiento sin campo aplicado (ZFC).	90
A-1. Comportamiento de la susceptibilidad magnética de Pb puro a altas presiones, la medida solo se realizó en modo ZFC.	95

**ESTUDIO DE PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y DE TRANSPORTE
ELECTRÓNICO EN ALEACIONES QUE CONTIENEN PALADIO**

(Pd - Ti, Pd - Cr y Pd - Cu + S)

by

Carlos Reyes Damián

Abstract

The following research presents the results obtained on different Pd alloys, which show different magnetic behaviors. For example, Cu-S-Pd samples show paramagnetic behavior and Pd-Cr antiferromagnetic behavior with a decremented Néel temperature of Cr when more Pd is included in the alloy. The only superconductor alloys were obtained from the Pd-Ti system, the $\text{Ti}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}$ alloy was the most interesting due to the highest critical temperature. This alloy was characterized inclusive by appropriate measurements to obtained the critical magnetic fields and magnetic susceptibility at high pressure. Some samples were charged with hydrogen, the mass change after the process was not detected, but magnetic measurements showed clear changes. These magnetic changes were linked to the hydrogen present in the samples.

ESTUDIO DE PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y DE TRANSPORTE ELECTRÓNICO EN ALEACIONES QUE CONTIENEN PALADIO

(Pd - Ti, Pd - Cr y Pd - Cu + S)

por

Carlos Reyes Damián

Resumen

El siguiente trabajo de investigación muestra los resultados obtenidos en diferentes aleaciones que contienen paladio, las cuales presentan una variedad de comportamientos magnéticos. Como el Cu-S-Pd que las muestras en general presentaron un comportamiento paramagnético o el Pd-Cr (antiferromagnetismo) que muestra una reducción en la temperatura de Néel del Cr cuando se incorpora mas Pd a la aleación. El único sistema del que se sintetizaron aleaciones superconductoras fue el Pd-Ti, con un mayor interés en la composición $Ti_{0.85}Pd_{0.15}$ que es la que presenta mayor temperatura crítica de las composiciones estudiadas. Esta aleación fue caracterizada de manera muy completa, incluyendo medidas para determinar sus campos críticos y susceptibilidad magnética a altas presiones, ya que si bien existían reportes de superconductividad en esta aleación la caracterización era muy pobre.

Algunas de estas muestras se sometieron a un proceso de hidrogenación, el cambio en el peso de las muestras por la absorción de hidrógeno no fue perceptible pero si hubo cambios en las medidas magnéticas, que fueron asociados a la presencia de hidrógeno en las muestras.

Capítulo 1

Introducción

El paladio (Pd) es un material paramagnético y en específico no es superconductor a temperaturas accesibles por los equipos de medición. Sin embargo al someter al Pd a un proceso de electrólisis, usandolo como cátodo para absorber hidrógeno en la reacción, este sistema se vuelve superconductor con una temperatura crítica (T_C) de 6.6 K para una concentración atómica de hidrógeno H/Pd=0.94 [1]. Estudios posteriores revelaron una propiedad aún más interesante del sistema Pd-H. Al sustituir el hidrógeno por su isótopo deuterio (D), el compuesto Pd-D sigue presentando superconductividad pero con temperatura crítica mayor, alcanzando una T_C máxima de 11 K [2, 3]. Este resultado va en contra de lo que predice la teoría BCS, en la cual el efecto isotópico relaciona la temperatura de transición con el inverso de una potencia de la masa (BCS predice esta potencia como 1/2) [4]. Este “efecto isotópico inverso” se mantiene en Pd-H al sustituir por el otro isótopo inestable, Tritio (T) [5]. El Pd forma parte de varias aleaciones superconductoras de las cuales algunas fueron hidrogenadas, como se verá en el capítulo 2 de antecedentes.

Los compuestos con alto contenido de hidrógeno han sido de interés debido a la predicción de N. Ashcroft [6], que propone al hidrógeno metálico como un candidato a tener una T_C alta según la fórmula que propone BCS para el comportamiento de la temperatura crítica, esta fórmula es una combinación favorable de fonones de alta frecuencia, acoplamiento fuerte fonón-electrón y una alta densidad de estados electrónicos [4]. Uno de los compuestos con alto

contenido de hidrógeno es el hidruro de azufre (H_2S) el cual a 96 GPa se transforma en un metal. A mas alta presion (~ 150 GPa) exhibe superconductividad con una temperatura crítica cercana a los 200 K que es asociada al aformación de H_3S [7]. Con estas consideraciones este trabajo se centrará en el estudio de aleaciones que tienen como uno de sus componentes al Pd debido a que absorbe una gran cantidad de hidrógeno , se propusieron PdCr, $\text{Ti}_{1-x}\text{Pd}_x$ y Pd-Cu-S. Algunas de estas aleaciones como Ti_2Pd se ha observado que absorben grandes cantidades de hidrógeno [9, 10, 11] y se espera que este proceso de hidrogenación permita ver cambios en el comportamiento magnético de algunas de las muestras sintetizadas en especial superconductividad. Cambios del comportamiento magnético también se esperan observar en estudios de susceptibilidad magnética a altas presiones (~ 1 GPa) en algunas de las muestras que sean superconductoras, en especial para ver si se modifica el valor de la temperatura de transición superconductora . Las muestras seleccionadas para estos procesos se determinaron después de hacer un estudio de sus características estructurales, magnéticas, transporte eléctrico y calor específico en condiciones normales de presión. Con estos cambios como referencia de los procesos de hidrogenación y altas presiones por separado y el estudio realizado en condiciones normales, se planteó el objetivo de hacer medidas con la combinación de ambos métodos, hidrogenación+altas presiones, en las muestras para comparar si estos procesos refuerzan los cambios que se observan por separado o al contrario se perjudican. Sin embargo esto se dejara para estudios posteriores.

El trabajo se presenta de la siguiente manera: En el siguiente capítulo se habla de los fenómenos de magnetismo y superconductividad que servirán para el análisis de los resultados. En el capítulo 3 se presenta antecedentes de los estudios realizados de superconductividad, hidrogenación y propiedades magnéticas de los compuestos con paladio de interés para este trabajo. En el capítulo 4 se presentan los objetivos y la hipótesis de este trabajo. El capítulo 5 describe los métodos de síntesis y técnicas de caracterización que se utilizaron para las diferentes muestras. El capítulo 6 contiene los resultados del trabajo separados por sistemas de interés Pd-Ti, Pd-Cr y Pd-Cu-S así como la discusión de éstos. En el capítulo final se encuentran las conclusiones de cada uno de los sistemas estudiados.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1. Magnetismo

El magnetismo de los materiales tiene un origen asociado a una propiedad intrínseca de los átomos, que es el momento magnético del propio átomo y de la interacción con sus vecinos. El momento magnético de los átomos esta constituido por dos contribuciones, que es la asociada al espín y una componente asociada al momento angular orbital. El valor del espín esta determinado por el número cuántico s el cual solo puede tomar los valores $\pm 1/2$, la magnitud del momento magnético de espín está dada por $\sqrt{s(s+1)}\hbar$. La otra contribución al momento magnético esta asociada con el numero cuántico l y su magnitud esta dada por $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ [8].

Estos momentos magnéticos de los átomos y su interacción entre ellos da lugar a un momento magnético promedio en el material que forman. Dando lugar a una magnetización del material (M), esta magnetización se considera uniforme en todo el material a excepción de su fronteras. En el vacío no existe una magnetización por lo que la relación entre el vector de inducción magnética (B) y el vector de fuerza de campo magnética (H_m), el subíndice m se usará para diferenciar con el símbolo del hidrógeno, están relacionados de forma directa por una factor μ_0 que es la permeabilidad magnética del vacío.

$$B = \mu_0 H_m \tag{2-1}$$

Dentro de un sólido magnético la relación incluye la contribución del momento magnético promedio “ M ” del material al vector de inducción magnética.

$$B = \mu_0(H_m + M) \quad (2-2)$$

Existen casos en donde la magnetización y el campo magnético H_m están relacionados linealmente, la constante de proporcionalidad χ recibe el nombre de susceptibilidad magnética y es diferente para cada material.

$$M = \chi H_m \quad (2-3)$$

Con la ecuación 2-3 se puede determinar a χ como un parámetro que define el comportamiento magnético general del material ante la presencia de un campo magnético. Por ejemplo si $\chi < 0$ el comportamiento esta asociado con diamagnetismo, es decir la respuesta magnética del material ante la presencia de un campo magnético H_m es la de orientar los momentos magnéticos de sus átomos en contra de la dirección de H_m , dando lugar a una magnetización M negativa. Por el otro lado si $\chi > 0$ la magnetización sera positiva lo que indica que los momentos magnéticos de sus átomos se alinearan en la dirección del campo magnético H_m , comportamiento paramagnético. La función de Langevin (ecuación 2-4) es una descripción semiclásica de este comportamiento paramagnético, donde $y = \mu B/k_B T$ y μ es la magnitud del momento magnético de cada átomo del sistema.

$$L(Y) = \coth(y) - \frac{1}{y} \quad (2-4)$$

Para valores pequeños de y la función de Langevin se reduce a la aproximación de la ecuación 2-5.

$$L(Y) \approx \frac{y}{3} \quad (2-5)$$

La magnetización de saturación M_s es el máximo valor que se puede obtener cuando todos

los momentos magnéticos de los átomos están alineados con el campo H_m , y entonces M_s es proporcional al número de momentos magnéticos por unidad de volumen (n). El cociente entre la magnetización y la magnetización de saturación va a ser proporcional a la función de Langevin:

$$\frac{M}{M_s} \approx \frac{y}{3} = \frac{\mu B}{3k_B T} \quad (2-6)$$

considerando el límite de campos magnéticos bajos se tiene que $\chi \ll 1$ y $B \ll \mu_0 H_m$ y entonces la ecuación 2-6 se puede reescribir como:

$$\chi \approx \frac{n\mu_0\mu^2}{3k_B T} \quad (2-7)$$

Donde se demuestra que la susceptibilidad magnética es proporcional al inverso de la temperatura, lo que establece la ley de Curie.

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2-8)$$

Donde C es conocida como la constante de Curie. Desde el punto de vista cuántico también se puede obtener la ley de Curie partiendo de la función de Brillouin.

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{(2J+1)y}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{y}{2J}\right) \quad (2-9)$$

Esta función describe el paramagnetismo de un material en función del momento magnético total del sistema y del campo magnético aplicado. En donde la variable $y = \frac{g_J \mu_B J B}{k_B T}$, $g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$ es el factor de Landé y μ_B es el magnetón de Bohr. Si se consideran valores pequeños de y y una expansión en serie de la función de Brillouin se vuelve a obtener la Ley de Curie.

Esta ley describe sólo a los materiales paramagnéticos. Este comportamiento magnético está asociado con el desordenamiento de los momentos magnéticos del material con un momento total nulo en ausencia de un campo magnético externo, cuando el campo magnético externo

es diferente de 0, los momentos magnéticos se ordenan en la dirección del campo magnético y al quitar este campo magnético los momentos regresan a un estado desordenado con momento total igual a 0. Existe una generalización de la ley de Curie que además del paramagnetismo incluye otro tipo de materiales que tienen un ordenamiento magnético en ausencia de campo magnético, la ley de Curie-Weiss.

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{C-W}} \quad (2-10)$$

donde θ_{C-W} es conocida como la temperatura de Curie-Weiss y la Constante C es la constante de Curie. Esta ecuación engloba al paramagnetismo ($\theta_{C-W} = 0$), ferromagnetismo ($\theta_{C-W} > 0$) y antiferromagnetismo ($\theta_{C-W} < 0$).

El ferromagnetismo presenta un momento magnético diferente de cero en ausencia de un campo magnético externo, en presencia de un campo magnético externo dependiendo de la orientación entre momento intrínseco del material ferromagnético y del campo externo, el momento del ferromagneto disminuirá o aumentará si los momentos son antiparalelos o paralelos respectivamente. Este momento magnético asociado al material aparece a cierta temperatura llamada temperatura de Curie (T_{Curie}).

El antiferromagnetismo es una interacción negativa de los momentos magnéticos dentro del material, dando lugar a un acomodo de los momentos magnéticos de misma magnitud de forma antiparalela respecto a sus vecinos dentro del material. La temperatura a la cual sucede este arreglo se conoce como temperatura de Néel (T_N).

El diamagnetismo como ya se vio esta caracterizado por valores negativos de χ , existen materiales que son capaces de contrarrestar totalmente el campo magnético externo se conocen como diamagnetos perfectos ($\chi = -1$) y es una de las 2 propiedades de los materiales superconductores que se describen en la siguiente sección.

2.2. Estado Superconductor

El fenómeno de la superconductividad fue descubierto por el grupo de trabajo del físico holandés Heike Kamerlingh Onnes en el año 1911. Onnes había sido el primer científico capaz de licuar el helio unos años antes. Posteriormente usando este “nuevo” líquido criogénico realizó experimentos para determinar el comportamiento de la materia a bajas temperaturas, uno de ellos era el estudio de la resistencia eléctrica de los metales. Midiendo el comportamiento de la resistencia eléctrica del mercurio observó que alrededor de 4.2 K ésta cae abruptamente hasta prácticamente 0Ω , este nuevo fenómeno lo llamo supraconductividad que después sería renombrado como superconductividad [12].

Posteriormente en el año 1933 un par de físicos alemanes Fritz Walter Meißner y Robert Ochsenfeld hicieron mediciones de los cambios en el flujo magnético alrededor de muestras cilíndricas de plomo y estaño puro, también alrededor y dentro de un tubo de plomo. Usando una bobina detectora y el tubo de plomo hicieron 3 experimentos, el primero consistía en aplicar un campo uniforme de 5 Oe y enfriar por debajo de la temperatura crítica del Pb, dentro del tubo la bobina detecto un aumento del flujo de campo magnético del 5% . Fuera del tubo de plomo la variación del campo fue la que se esperaría si la permeabilidad del superconductor fuera cero o que la susceptibilidad magnética fuera $\chi = -1/4\pi$. Para la segunda prueba se quitó el campo magnético con el tubo estando en el estado superconductor, dentro del tubo el campo magnético se mantuvo sin cambio, y por fuera del tubo el campo magnético no fue completamente cero. En la tercera prueba estando el tubo en el estado superconductor se aplicó un campo magnético externo, dentro del tubo el campo se mantuvo en cero mientras que fuera del tubo la variación de nuevo fue la esperada si el superconductor tuviera una permeabilidad igual a 0 [13]. A este nuevo fenómeno se le conoció como efecto Meissner-Ochsenfeld.

La superconductividad es una propiedad que se presenta a bajas temperaturas en los materiales que son superconductores. Este estado de la materia es “definido” por las 2 características antes mencionadas: la conducción perfecta de corriente eléctrica y el blindaje total a campos magnéticos externos. La temperatura a la cual se presenta la propiedad de superconductividad

en el material y por debajo de ella en ausencia de campos magnéticos se conoce como temperatura de transición o temperatura crítica (T_C). Junto a otras propiedades como la intensidad de campo crítico y corriente crítica son los parámetros principales con los que se caracteriza a los superconductores. Entendiendo por intensidad de campo crítico (H_C) la máxima intensidad de un campo magnético que resiste el material, arriba del cual se pierde el estado superconductor en un proceso ideal de temperatura de 0 K. La corriente crítica (J_C) también se define a una temperatura ideal $T=0$ K como la máxima densidad de corriente que soporta un superconductor antes de regresar al estado normal. Existen 2 clases de superconductores, como ya se mencionó existe un parámetro H_C por arriba del cual el material deja de ser superconductor. Estos son los denominados superconductores tipo I. A diferencia de los tipo I, en la otra clase de superconductores existen 2 campos críticos H_{C1} y H_{C2} (donde $H_{C1} < H_{C2}$). Por debajo de H_{C1} el material es un diamagneto perfecto y por encima de H_{C2} el material está en el estado normal correspondiendo con el tipo I, sin embargo en la región entre estos 2 campos críticos ($H_{C1} < H < H_{C2}$) hay una penetración parcial del campo magnético y entonces el material presenta una estructura microscópica compleja entre regiones que son superconductores y normales conocida como el estado mixto, estos son los denominados superconductores tipo II. El campo crítico de los superconductores tipo I esta alrededor de 100 Oe y en los tipo tipo II los campos críticos superiores son de alrededor de 100000 Oe por lo que también son denominados como superconductores duros.

Otra característica en los superconductores es una discontinuidad en la curva de calor específico como función de la temperatura alrededor de T_C . Esta característica nos define al estado superconductor como una transición de fase de segundo orden. De la gráfica de la discontinuidad del calor específico se puede extraer el tamaño de la brecha superconductora Δ .

Los superconductores al contrario de un conductor normal no son buenos conductores térmicos. La razón es que los portadores de carga, que en este caso son los pares de Cooper, no transportan entropía, y da como resultado una disminución en la conductividad térmica electrónica (κ_e). Por otra parte los pares de Cooper no dispersan los fonones, lo que da como resultado un aumento en la conductividad térmica fonónica (κ_p), sin embargo este cambio es mas sutil

para la conductividad térmica total en del superconductor ($\kappa = \kappa_e + \kappa_p$) por lo que en general la conductividad térmica se ve disminuida en un superconductor respecto al estado normal [14].

El fenómeno de la superconductividad aún no está completamente explicado, existen teorías como la de Ginzburg-Landau, las ecuaciones de London o la teoría BCS que explican partiendo de diferentes puntos de vista el origen de la superconductividad. Sin embargo, ninguna de estas explica completamente el fenómeno de la superconductividad. Entre estas las que destaca es la teoría que desarrollaron J. Bardeen, L. N. Cooper y J. R. Schrieffer en 1957. Parte de un punto de vista microscópico proponiendo una cuasipartícula denominada par de Cooper, la cual se encargan de la conductividad eléctrica en este fenómeno, esta cuasipartícula están formadas por dos electrones que interaccionan atractivamente, contrario a la ley de Coulomb, debido a la influencia de las vibraciones de la red cristalina (fonones) y se comporta como si fuera un bosón lo que permite que estas cuasipartículas se condensen en un estado cuántico que permite la aparición del estado superconductor. Obtienen fórmulas para calcular T_C , el tamaño de la brecha prohibida (Δ), H_C , así como el comportamiento exponencial del calor específico por debajo de T_C .

$$k_B T_C = 1.14 \langle \omega \rangle e^{(-1/N(E_F)V)} \quad (2-11)$$

$$2\Delta/k_B T_C = 3.5 \quad (2-12)$$

$$H_C(0) = [4\pi N(E_F)]^{1/2} \Delta(0) = 1.75 [4\pi N(E_F)]^{1/2} k_B T_C \quad (2-13)$$

$$C_e/\gamma T_C = a \exp(-b T_C/T) \quad (2-14)$$

Donde k_B es la constante de Boltzman, $N(E_F)$ es la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi, $\langle \omega \rangle$ es el promedio de las vibraciones de la red cristalina (fonones), V es el potencial de apareamiento que surge de la interacción electrón-fonón, C_e es la parte electrónica del calor

especifico y γ es la constante de Sommerfeld, a y b son constantes indefinidas.

De los problemas más grandes de la teoría BCS es el no poder predecir nuevos materiales superconductores, sin embargo, BCS propone una guía de cómo obtener un superconductor de alta temperatura como una combinación favorable entre fonones de alta frecuencia, acoplamiento fuerte entre fonón-electrón y alta densidad de estados electrónicos. Con estos puntos en cuenta N. Ashcroft fijó su atención en el Hidrógeno como un candidato a tener una alta T_C [6], debido a su alta frecuencia de vibración por ser el átomo más ligero, una fuerte interacción electrón-fonón y un enlace covalente. Cálculos adicionales sugieren una T_C entre 100-240 K para hidrógeno molecular (H_2) y 300-350 K para el hidrógeno atómico a 500 GPa (5 millones de veces la presión atmosférica) sin embargo la superconductividad en hidrógeno puro aún no se ha observado experimentalmente [7]. Según la teoría BCS los superconductores cumplen la ecuación 2-15 donde se relaciona la T_C con una potencia (α) de la masa isotópica del átomo ($M_{isotópica}$), según esta fórmula un isótopo más pesado tendría un efecto en el superconductor bajando su T_C . Contrario a esta predicción el cambio de hidrógeno por deuterio en Pd-H la T_C aumenta de 9 a 11 K [3]. Sin embargo aquí no se toma en cuenta las condiciones del efecto isotópico por la presencia del paladio en la sustitución de hidrógeno por deuterio.

$$T_C \propto 1/(M_{isotópica})^\alpha \quad (2-15)$$

BCS encuentra que el coeficiente α tiene un valor de 0.5, sin embargo, existen varios materiales que no tienen este valor o más aun como el hidrógeno son negativos. En general si no pueden ser explicados algunos de sus comportamientos por BCS se denominan materiales no convencionales. Para entender estos materiales no convencionales G. M. Eliashberg hizo una generalización de la teoría BCS, la cual es una teoría de campo medio, tomando en cuenta las interacciones electrón-fonón de forma puntual y no un promedio como lo hace BCS. La teoría de Eliashberg se centra en explicar el papel que juegan los fonones en el origen de la interacción atractiva del par de electrones [15].

Otra de las teorías que explica la superconductividad es la hecha por los hermanos H. y

F. London, en la cual desde un enfoque fenomenológico logran explicar algunos aspectos de la superconductividad. Parte de tratar termodinamicamente esta nueva característica de la materia, ya que el efecto Meissner de expeler el campo magnético de su interior no se explica por la conductividad perfecta. Se propone un campo crítico termodinámico por encima del cual se destruye la superconductividad, este campo está relacionado con una diferencia entre las energías libres de Helmholtz del estado normal y el estado superconductor. La teoría de los hermanos London tenía dos fallas graves: La energía superficial conectada con el campo y la supercorriente predicha por las ecuaciones de London da un valor negativo, contrario al valor positivo que se observa experimentalmente, además esta teoría no considera la destrucción del estado superconductor debido a una corriente crítica. El objetivo de Ginzburg y Landau era corregir estos defectos tratando el problema desde un punto de vista fenomenológico. Para explicar el fenómeno de la superconductividad introdujeron un parámetro de orden ψ . En el estado superconductor $\psi(x) \neq 0$ que es la fase ordenada y por encima de T_C , $\psi(x) = 0$ en la fase de equilibrio térmico. Este parámetro de orden representa una especie de función de onda de los electrones superconductores tal que la densidad de electrones superconductores de las ecuaciones de London está dada por la relación local 2-15.

$$n_s = |\psi(x)|^2 \quad (2-16)$$

Se asume una expansión de la energía libre en potencias del parámetro de orden ψ y $\nabla\psi$. Al minimizar la energía libre con respecto a ψ se obtiene una ecuación diferencial para el parámetro de orden análoga a la ecuación de Schrödinger para una partícula libre pero con un término no lineal.

Esta teoría también introduce 2 longitudes características para cada material superconductor. La longitud de coherencia ξ_{GL} , la longitud de penetración de London λ_L [16].

ξ_{GL} es la distancia en la cual el parámetro de orden puede variar. Mientras que λ_L es la distancia que un campo magnético externo puede penetrar dentro del material superconductor antes de anularse con el campo generado dentro del superconductor.

Un tercer parámetro es el cociente entre las dos longitudes anteriores, se conoce como parámetro Ginzburg-Landau [17].

$$\kappa = \frac{\lambda_L}{\xi_{GL}} \quad (2-17)$$

Este parámetro es muy importante para caracterizar a los materiales superconductores. A una temperatura cercana a T_C , este cociente adimensional es casi independiente de la temperatura, y nos permite distinguir entre superconductores tipo I y II. Abrikósov definió a un superconductor tipo I como aquel material en el que $\kappa < 1/\sqrt{2}$. Pero si $\kappa > 1/\sqrt{2}$, entonces, el superconductor será del tipo II [17]. La principal diferencia entre los dos tipos de superconductores es su respuesta frente a un campo magnético aplicado H_m (efecto Meissner). Mientras los superconductores tipo I expelen completamente el flujo magnético desde su interior ($B=0$), los superconductores tipo II lo hacen sí el campo magnético es de una intensidad baja menor a H_{C1} , pero a campos mas intensos la respuesta cambia, permitiendo que la inducción magnética en pequeñas regiones del material sea diferente de cero, $B \neq 0$. Como fue definido anteriormente, la profundidad de penetración λ_L del campo magnético externo y ξ_{GL} son las longitudes características en las cuales ocurren las variaciones al parámetro de orden ψ , por ejemplo, cerca de una interfaz metal normal/superconductor. Para visualizar la diferencia entre un superconductor tipo I y II, consideremos los dos casos límite: $\kappa \ll 1$ y $\kappa \gg 1$, ver Figura 2-1.

La Figura 2-1 muestra el comportamiento espacial del parámetro de orden $\psi(x)$ y el campo magnético aplicado $H_m(x)$ en el límite de una interfaz metal normal/superconductor. Se observa como el parámetro ψ disminuye gradualmente conforme se acerca a la interfaz y se hace cero penetrando una distancia λ dentro del material en estado normal, Figura 2-1(a). En este caso se ejemplifica el comportamiento de ψ los superconductores tipo I, puesto que la longitud de coherencia $\xi_{G-L} \gg \lambda$. En la Figura 2-1(b), se muestra el comportamiento de los superconductores tipo II, ya que un campo magnético aplicado disminuye exponencialmente dentro del material superconductor, por lo que la distancia que penetra es igual a λ . En este caso, $\xi_{G-L} \ll \lambda$.

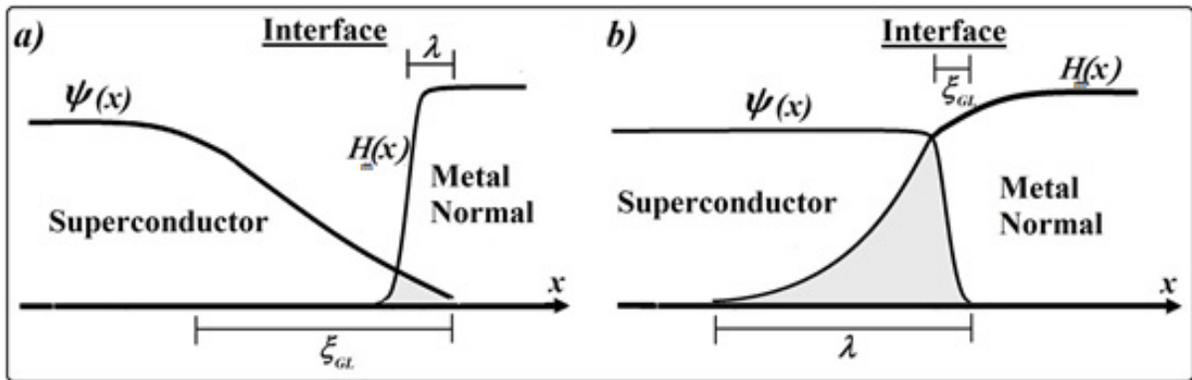


Figura 2-1: Variación espacial del parámetro de orden $\psi(x)$ y el campo magnético $H_m(x)$ en las cercanías de una interfaz metal normal/superconductor para **a)** $\kappa \ll 1$, $\lambda \ll \xi$ y **b)** $\kappa \gg 1$, $\lambda \gg \xi$.

Capítulo 3

Antecedentes de los Sistemas de Estudio

3.1. Sistema Pd-X (X=H, D, T)

Como ya se mencionó el paladio es un material paramagnético, este comportamiento se puede observar en la curva $M(H_m)$ de calibración del equipo de medición, ver Figura 3-1. La muestra de paladio puro no presenta histéresis lo cual indica que el paladio al quitar el campo magnético regresa a un estado de momentos magnéticos desordenados característico de los materiales paramagnéticos. La curva de susceptibilidad magnética de una muestra monocristalina en bulto y una muestra estándar muestran un repunte en sus valores de χ a bajas temperaturas como se puede observar en la Figura 3-2. Es sabido que incluso pequeñas impurezas magnéticas como el hierro pueden causar tal aumento a bajas temperaturas debido al paramagnetismo de “los momentos gigantes” de Fe. La magnitud de este repunte sirve para estimar la concentración de las impurezas magnéticas, es este trabajo se estima una concentración de 60-90 partes por millón [18].

No existen registros de que el paladio por si solo sea superconductor a las temperaturas accesibles por los equipos de medición. Sin embargo el hidruro de paladio si es superconductor, este comportamiento fue observado por primera vez por T. Skoskiewickz al hidrogenar placas

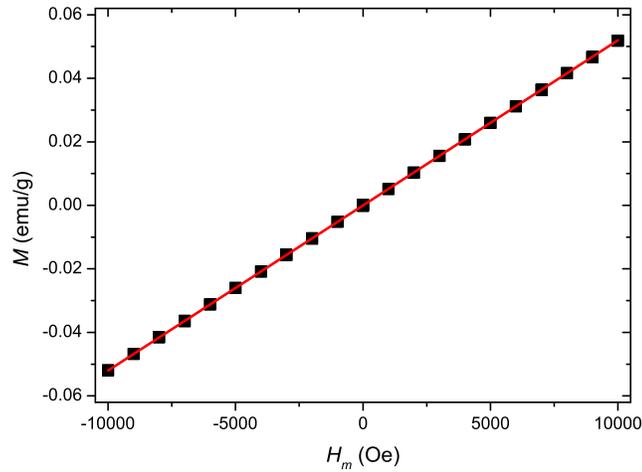


Figura 3-1: Curva de calibración de la muestra patrón de Pd ($m=0.2575$ g) proporcionada por la compañía Quantum Design, los puntos son datos de magnetización de la muestra patrón obtenidos a una temperatura fija de 298 K y variando el campo magnético en un ciclo que comienza y termina en 0 Oe. La línea roja es un ajuste lineal de los datos en donde se observa la dependencia de la magnetización con el campo magnético H_m sin presentar histéresis.

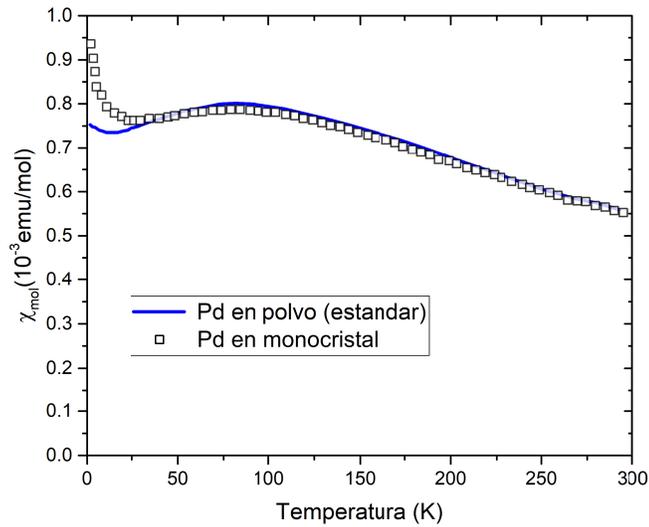


Figura 3-2: Curva de la susceptibilidad en bulto de un monocristal de paladio (cuadros) comparada con una muestra estandar de paladio en polvo (línea continua). La gráfica fue generada con los datos de la referencia [18].

de paladio con un método de electrólisis. Encuentro una dependencia fuerte entre la temperatura crítica y la relación atómica H/Pd con un valor de 6.6 K para H/Pd=0.94 [1]. Estudios posteriores en Pd-H y Pd-D a diferentes concentraciones hechas por un método de implantación de iones a temperatura de helio líquido obtuvieron valores inesperados de la T_C . Para el sistema Pd-H se encuentra una T_C de hasta 9 K y al sustituir completamente hidrógeno por deuterio (D) la temperatura crítica del compuesto aumenta hasta 11 K [2, 3]. El cambio de hidrogeno por tritio (T) aumenta las temperaturas críticas alcanzadas por Pd-D como se observa en la Figura 3-3, la temperatura crítica de Pd-T es aun mas alta que la T_C de Pd-H y Pd-D para concentraciones alrededor de 0.80 de tritio [5].

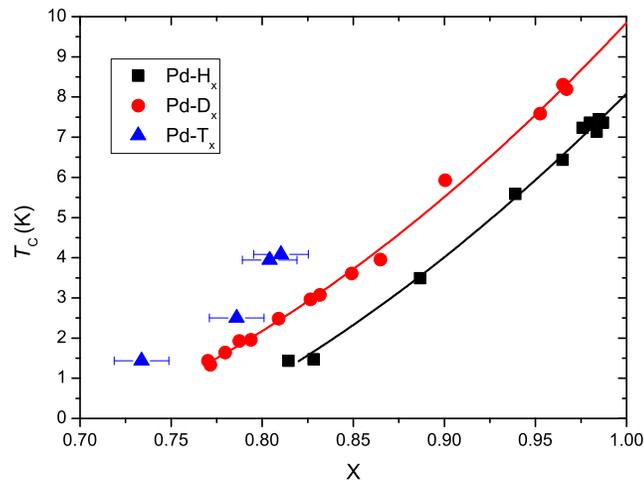


Figura 3-3: Dependencia de la temperatura crítica con el contenido de H, D y T en Pd. Gráfica generada con los datos reportados en la referencia [5].

El paladio es un material que absorbe y almacena grandes cantidades de hidrógeno llegando a una relación cercana a H/Pd= 1. El diagrama de fase del sistema Pd-H se muestra en la figura 3-4 a), cuando el Pd absorbe grandes cantidades de hidrógeno la estructura cristalina del paladio cambia de una fcc con parametro de red $a = 3.88 \text{ \AA}$ a fases α , β y mezcla de ambas, el hidrógeno está en forma ionizada ocupando los sitios octaédricos intersticiales en ambas fases. La diferencia entre estas fases es por la cantidad de hidrógeno absorbido que modifica el parámetro de red, que es de 3.89 \AA para la fase α y de 4.02 para la β , la formación de estas fases

va a depender de la temperatura a la cual se hace el proceso de hidrogenación como se muestra en la Figura 3-4 (a) . Se hicieron cálculos para determinar la concentración de hidrógeno en función del tiempo resolviendo la ecuación de difusión en una dimensión (Figura 3-4 (b) [19].

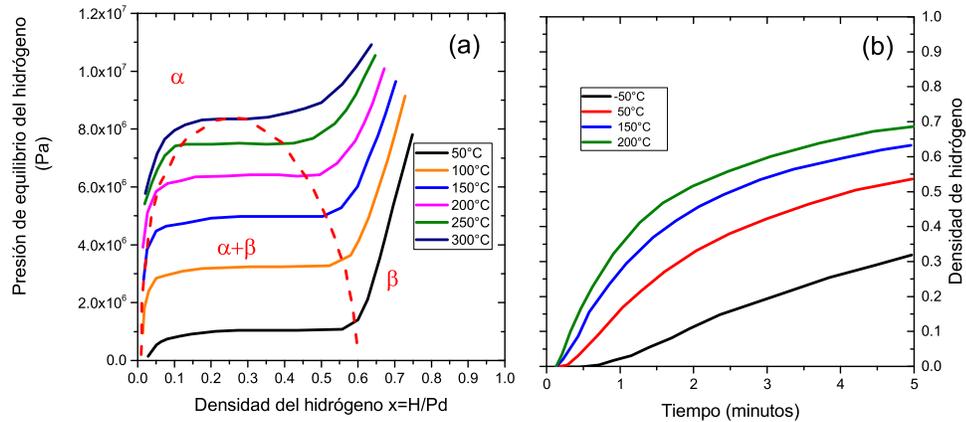


Figura 3-4: (a) Diagrama de fase del sistema Pd-H. (b) Absorción de hidrógeno respecto al tiempo a diferentes isotermas. Gráficas generadas con los datos reportados en la referencia [19].

Ya que es difícil detectar al átomo de hidrógeno con métodos como difracción de rayos X o microscopía electrónica debido a su tamaño, se suele calcular la cantidad de hidrógeno usando la diferencia de pesos, volumen o presión entre la muestra sin hidrogenación y después del proceso de hidrogenación [20].

3.2. Sistema Pd-Ti

El paladio hidrogenado es un superconductor como se vio en la sección anterior, también forma parte de varias aleaciones con propiedades superconductoras como Ti-Pd, Zr-Pd [21], Pd-Te [22, 23, 24], Bi-Pd [25] entre otras aleaciones, algunas de las cuales también fueron estudiadas con experimentos de altas presiones, por ejemplo la presión externa en los compuestos β -PdBi₂ suprime la transición superconductoras [26, 27]. En secciones posteriores se verán mas aleaciones

con paladio pero que también fueron hidrogenadas.

Este trabajo se enfocará en las aleaciones Pd-Ti. Ya que aleaciones como Ti_2Pd han sido objeto de estudio debido a su alta capacidad de absorber hidrógeno. Ya que su estructura tipo MoSi_2 absorbe grandes cantidades de hidrógeno hasta una composición cercana a Ti_2PdH_2 [9, 10, 11]. El hidrógeno se ubica en los sitios octaédricos de la estructura cristalina rodeado de 4 átomos de titanio lo que cumple con criterios geométricos para la formación del hidruro, estos criterios son valores mínimos de la distancia H-H y del el radio del agujero intersticial [11]. Por estas razones en los últimos años ésta y otras aleaciones han sido consideradas para usarse como reservorios de hidrógeno, que es usado como combustible de motores ecologicos para automoviles [11].

Estudios de superconductividad en el sistema Pd-Ti se realizaron en los años 80, el primero se realizó en películas delgadas con aleaciones del estilo $\text{Ti}_{1-x}\text{Pd}_x$ en un intervalo de 7-26 % atómico de Pd. Estas películas delgadas presentaban temperaturas de transición al estado superconductor entre 1.66 K para $\text{Ti}_{0.74}\text{Pd}_{0.26}$ y 3.7 K para $\text{Ti}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}$ (ver Figura 3-5) [21].

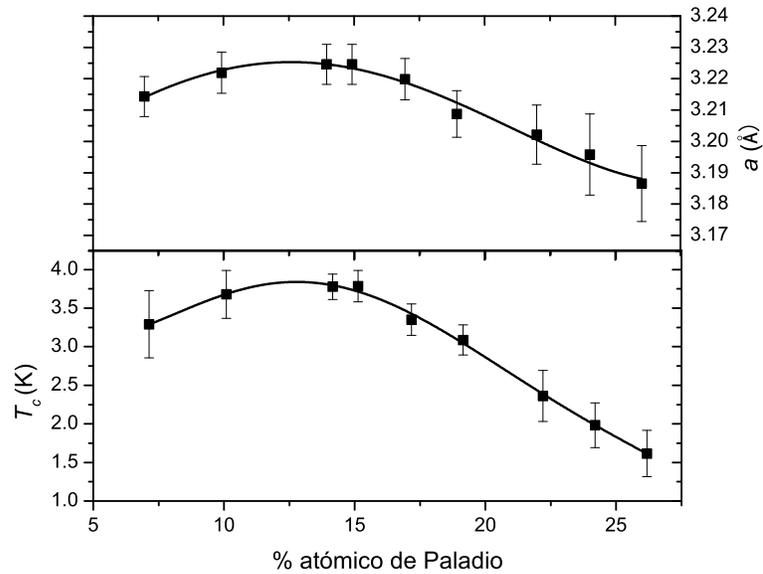


Figura 3-5: Comportamiento de la T_C y el parámetro de red a en función de la concentración de Pd, las muestras son películas delgadas de $\text{Ti}_{1-x}\text{Pd}_x$. Gráficas generadas con los datos reportados en la referencia [21].

Posteriormente se hicieron estudios del campo crítico superior usando la teoría de Werthamer-Helfand-Hohenberg (WHH) [28, 29, 30] en la concentración que presentó la mayor T_C del trabajo anterior. Sin embargo encontró una temperatura crítica aun mas alta para $\text{Ti}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}$ de 3.82 K [31]. Esta muestra fue fabricada por una técnica de altas presiones con horno de arco acoplado. Además reportan valores para la densidad de estados electrónicos $N(E_F) = 0.53$ estados/eV átomo y de la constante de acoplamiento electrón-fonón $\lambda_{e-ph} = 0.67$ usando la suposición de que la temperatura de Debye es igual que en $\text{Ti}_{0.85}\text{Mo}_{0.15}$, $\theta_D = 295$ K.

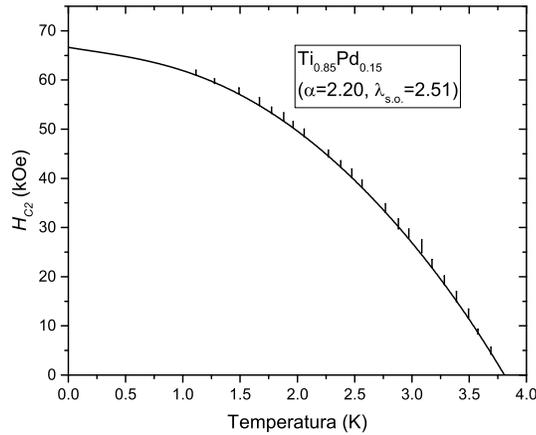


Figura 3-6: Gráfica del comportamiento del campo crítico H_{C2} como función de la temperatura de la aleación $\text{Ti}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}$, la línea representa el ajuste del modelo WHH y los datos experimentales son representados por barras donde el largo de la barra representa el ancho de la transición superconductoras. Gráfica generada con los datos reportados en la referencia[31].

Al mismo tiempo en China se estudiaron algunas concentraciones diferentes de Pd-Ti pero esta vez en muestras en bulto que se sintetizaron en horno de arco y se recocieron en mufla para homogeneizar la muestra. Solo las muestras con porcentajes atómicos de Pd entre 0-29 presentaron propiedades superconductoras [32], ver Figura 3-7.

El mismo grupo de investigadores chinos realizó medidas de calor específico en las muestras $\text{Ti}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}$ y $\text{Ti}_{0.92}\text{Pd}_{0.08}$, encontrando temperaturas de transición de 3.67 y 3.65 K respectivamente. Con estas mediciones de calor específico se pudo determinar la temperatura de Debye, la constante de acoplamiento fonón-electrón y la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi [33]. No se encontraron medidas de altas presiones en este tipo de aleaciones por lo que

no hay una referencia directa para comparar. Sin embargo fases puras de α -Ti y γ -Ti tienen estudios de este tipo y que por la alta concentración de Ti en nuestros compuestos podrían servir como referencia.

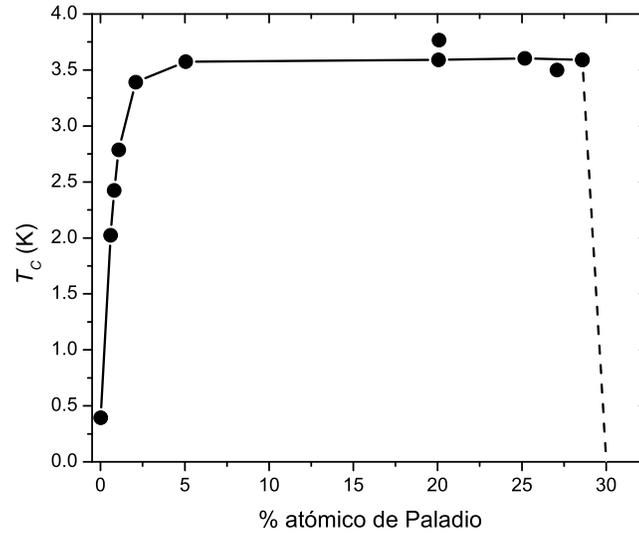


Figura 3-7: Comportamiento de la T_C en función de la concentración de Pd en las aleaciones $Ti_{1-x}Pd_x$. La gráfica se realizó con datos tomados de la referencia [32].

3.3. Sistema Pd-Cr

El cromo es un material que presenta un ordenamiento del tipo antiferromagnético con una $T_N = 311$ K como se observa en la parte superior de la Figura 3-8. Las demás curvas representan el comportamiento de la susceptibilidad magnética χ_ρ para aleaciones de Cr-Ni, donde se observa que la inclusión de Ni hace que la temperatura de Néel disminuya conforme se aumenta la cantidad de níquel [34].

El sistema Pd-Cr tiene varios estudios de susceptibilidad magnética, calor específico y termpotencia pero con concentraciones de menos de 10 % atómico de Cr [35, 36, 37]. Se encontró que para concentraciones bajas entre 8-18 at. % de Cr el sistema se comporta como vidrio de espines (spin glass)[38].

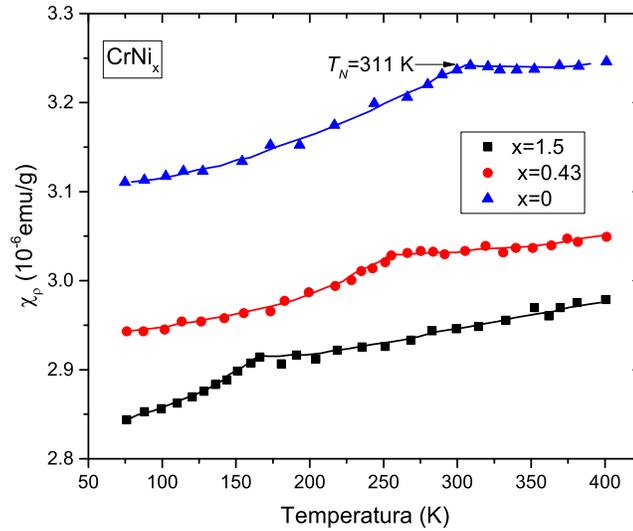


Figura 3-8: Gráfica de la susceptibilidad magnética de cromo puro y aleaciones de Cr-Ni como función de la temperatura, en ésta se observa una transición magnética alrededor de 311 K que corresponde a la temperatura de Néel. La inclusión de Ni hace que la temperatura de Néel disminuya conforme se aumenta el contenido de Ni. Gráfica generada con los datos reportados en la referencia [34].

Estas aleaciones de Pd-Cr con baja concentración de Cr también presentan estudios de resistividad después de procesos de hidrogenación con una proporción de hidrógeno-metal $H/M \sim 0.6$, el comportamiento de la resistividad se muestra en la Figura 3-9 [39].

3.4. Sistema Pd-Metal-H

En esta sección se presentan aleaciones binarias de paladio hidrogenadas superconductoras como Pd-Au-H, Pd-Cu-H y Pd-Ag-H con temperaturas de transición superiores a las de Pd-H, ver Tabla 3-1 y Figura 3-10 [40]. Estas aleaciones sin el proceso de hidrogenación no tienen reportes de superconductividad a temperaturas por arriba de 10 mK. Sin embargo si presentan un comportamiento diamagnético cuando la concentración de metal noble excede el 60% atómico.

Si se sobrepasa 300° C de temperatura la absorción del hidrógeno se vuelve menos efectiva ya que como vimos la fase α es la que tiene un parámetro de red más pequeño que esta asociada

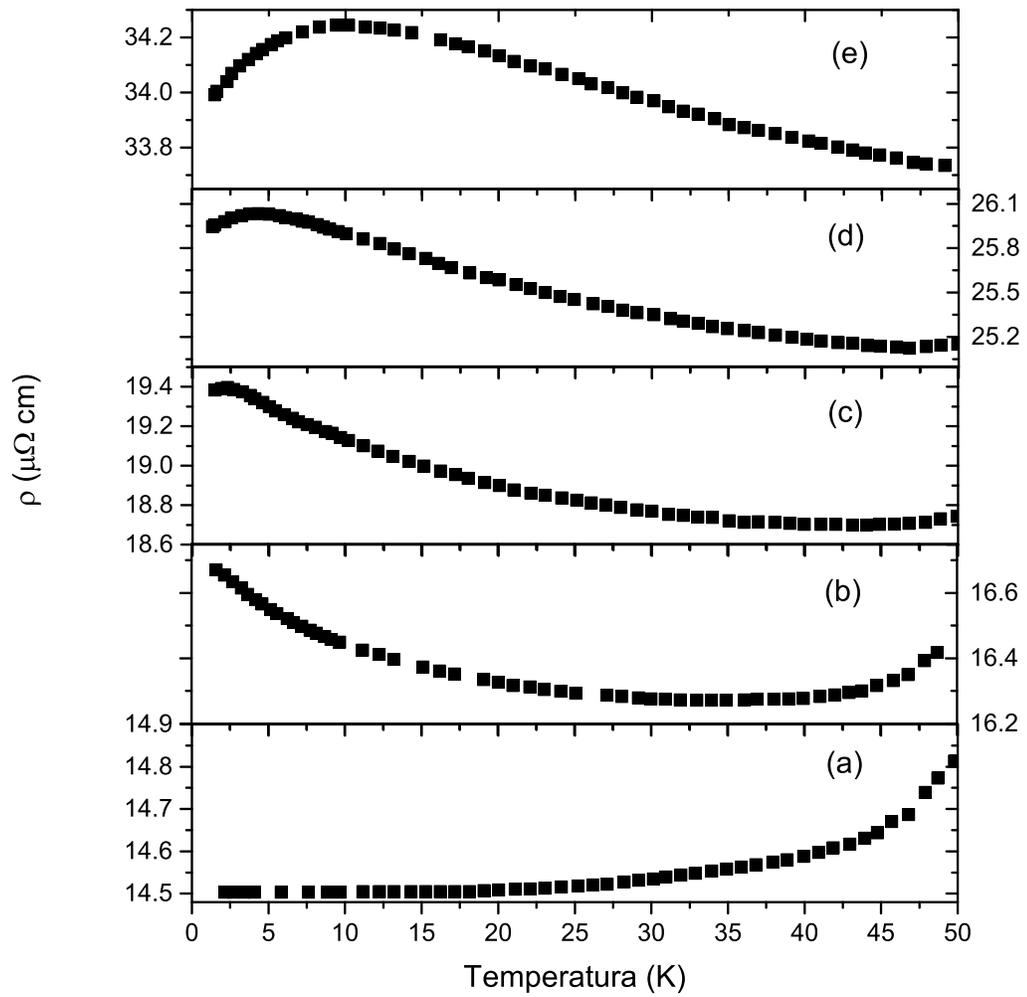


Figura 3-9: Resistividad eléctrica como función de la temperatura de las aleaciones Pd-Cr con baja concentración de Cr después de un proceso de hidrogenación: **(a)** 0 % atómico con $H/M=0.69$, **(b)** 0.24 % atómico con $H/M=0.67$, **(c)** 0.65 % atómico con $H/M=0.59$, **(d)** 1.7 % atómico con $H/M=0.63$, **(e)** 3.5 % atómico con $H/M=0.5$. Las gráficas fueron generadas con los datos reportados en la referencia [39].

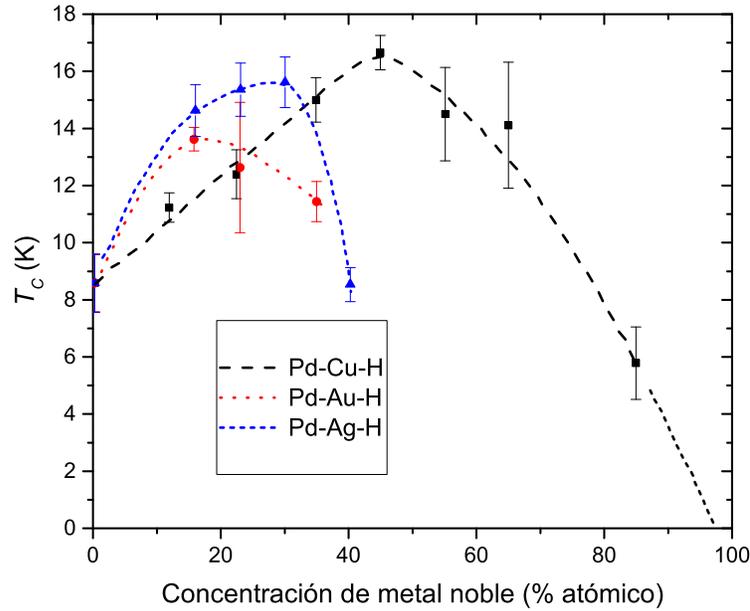


Figura 3-10: Comportamiento de la T_C en función de la concentración de metal noble en las aleaciones hidrogenadas Pd-Ag, Pd-Au y Pd-Cu. Gráfica generada con los datos reportados en la referencia [40].

Tabla 3-1: Concentración ideal de Cu, Ag y Au en la aleación Pd-X (X=Cu,Ag y Au), así como la cantidad de hidrógeno absorbida por la aleación óptima que da como resultado la mayor temperatura crítica [40].

Sistema	Pd-Cu-H	Pd-Ag-H	Pd-Au-H
T_C Óptima (K)	16.6	15.6	13.6
Concentración de metal noble óptima (% atómico)	45	30	16
Proporción de H/Metal	0.7	0.8	0.9

a menos cantidad de hidrógeno intersticial, esto se vuelve a presentar en aleaciones de Pd-X hidrogenadas en la imagen 3-11 [41].

3.5. Sistema Cu-S-Pd

Como se vio en la sección anterior las aleaciones de Pd-Cu no presentan superconductividad sin embargo al someterla a procesos de hidrogenación muestran un temperatura de transición

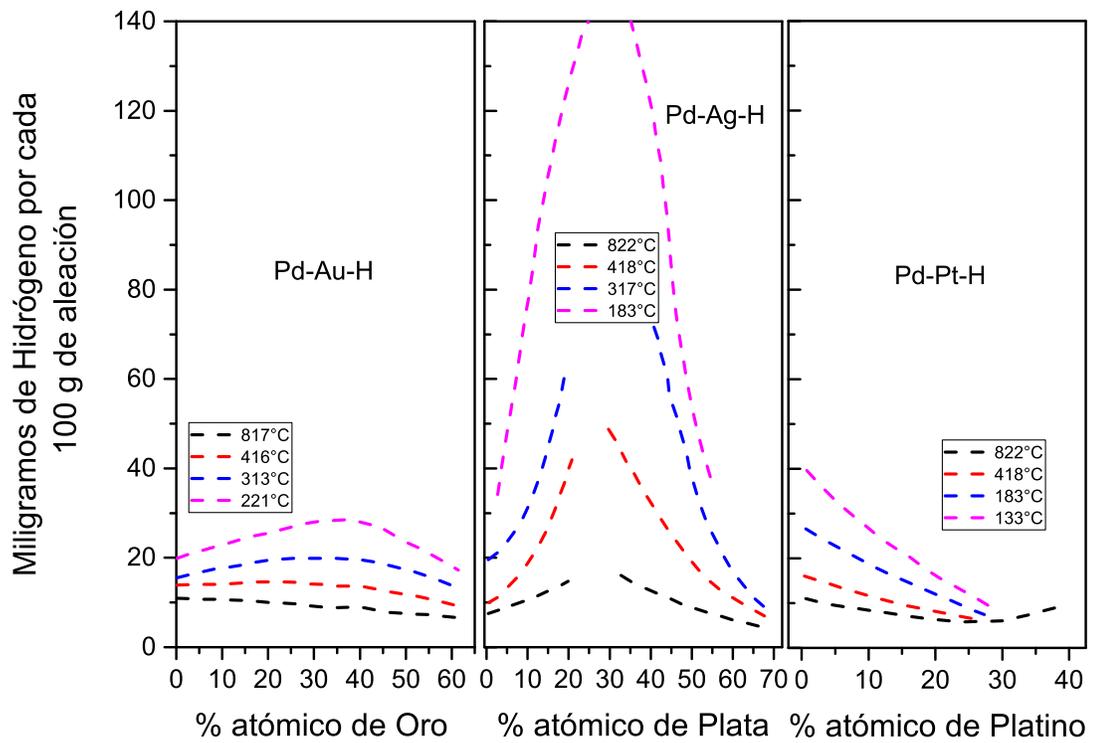


Figura 3-11: Solubilidad del hidrógeno en aleaciones de Pd-Au, Ag, Pt a 1 atmósfera de presión para diferentes temperaturas. Gráficas generadas con los datos reportados en la referencia [41].

mas alta que el Pd-H para una concentración ideal de $\text{Pd}_{0.55}\text{Cu}_{0.45}$ con $H/M=0.7$. Por otra parte la covelita o covelina (CuS) es un material que se encuentra en la naturaleza, es muy abundante y es usada para obtener cobre puro mediante refinamientos. La covelita sintética fue ampliamente estudiada en el campo de la superconductividad en un principio por Meissner (1929) que dio pie a más estudios y a determinar sus características superconductores por autores como Buckel y Hilsch (1950), Nakajima (1970). Sin embargo se fue perdiendo el interés debido a su baja T_C de 1.66 K . En el 2006 se encontraron los primeros estudios de superconductividad en muestras naturales de covelita [42].

En el 2000 la covelita se usó en la síntesis de superconductores de alta temperatura, el CuS se incluyó en la formula del Bi-2212 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$) que es una familia de superconductores de alta temperatura. En los estudios de superconductividad a alta temperatura (HTS) los procesos de dopar y sustitución son de gran importancia. Al final obtenían la siguiente composición $\text{Bi}_{2+y}\text{Sr}_{3-y-n}\text{Ca}_{1+n}[(\text{CuO})_{1-x}(\text{CuS})_x]_2\text{O}_{6+\alpha}$ donde los valores van de $0 < x < 0.1$, $0 < y < 0.1$ y $0.8 < n < 1$ para diferentes muestra. Se observa que el CuS favorece a un aumento de la T_C del Bi-2212 siendo eficaz en una concentración baja (ver tabla 3-2), además de hacer más estable el compuesto como lo demuestra los análisis de microscopia al comprobar que el azufre se incorpora a la estructura del Bi-2212 [43].

Tabla 3-2: Concentraciones de CuS en Bi-2212 junto con la temperatura crítica de esta sustitución parcial realizada en el año 2000 [43].

X	T_c K
0	86.1
0.01	89.1
0.05	87.1
0.1	88.1

En 2011 se reportaron estudios de posible superconductividad en CuS alrededor de 40 K [44], claramente superior a los reportes de superconductividad en CuS con $T_C=1.66$ K. La superconductividad de estas muestras alrededor de 40 K no se determino con certeza, ya que la transición que se observaba en medidas de susceptibilidad magnética (Figura 3-12) se puede

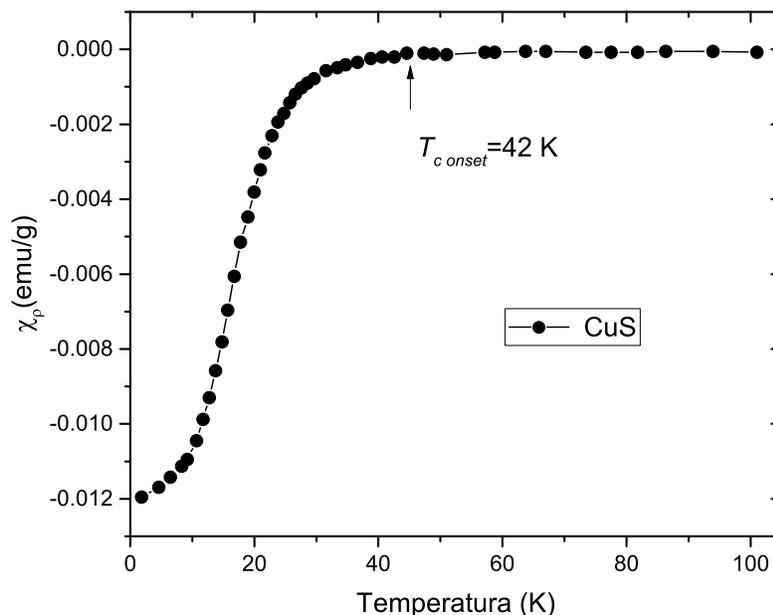


Figura 3-12: Dependencia de la susceptibilidad magnética AC de CuS medida con un campo magnético de 10 Oe a una frecuencia de 10 kHz. La flecha marcan el inicio de la transición. La gráfica fue generada con los datos reportados en la referencia [44].

asociar con un comportamiento superconductor. Pero las medidas de resistencia eléctrica si bien muestran una caída en los valores alrededor de 45 K, la resistencia no alcanza un valor $R=0\ \Omega$ en el intervalo de temperaturas del experimento. Los reportes de superconductividad a alta temperatura en CuS hizo que en el laboratorio del Dr. Roberto Escudero tomara interés este compuesto con la inclusión de Pd, se logro sintetizar una muestra que contenía los 3 elementos Cu-S-Pd y presentaba una transición superconductora alrededor de 22 K (Figura 3-13). Esta muestra fue preparada por medio de estado solido, sin embargo las concentraciones estequiométricas no fueron consideradas sino una relación entre los pesos de cada uno de los componentes 1 g de Cobre por 0.75 g de azufre y 0.25 g de Pd. Otro factor que entorpeció la reproducción de esta muestra es que al sellar la muestra en el tubo de cuarzo se alcanzó a evaporar parte del azufre que tiene un bajo punto de evaporación ($444.6\text{ }^\circ\text{C}$), lo que complicó aun mas la determinación de las cantidades específicas para reproducir dicha muestra, en la figura 3-14 se observa

el patrón de difracción de rayos-X de la muestra que exhibe una transición superconductora, la muestra es una combinación de fases con mayor presencia de Cu_2S , CuPd y PdS . Ninguno de estos compuestos en específico tiene reportes de superconductividad y compuestos parecidos como CuS , CuS_2 , $\text{P}_{2.2}\text{S}$, PdS_2 con reportes de superconductividad no superan los 2 K como temperatura de transición superconductora. Por lo que se considera importante hacer un estudio del sistema Pd-Cu-S para reproducir una muestra que no tiene reportes de superconductividad y hacer todos los análisis para caracterizarla.

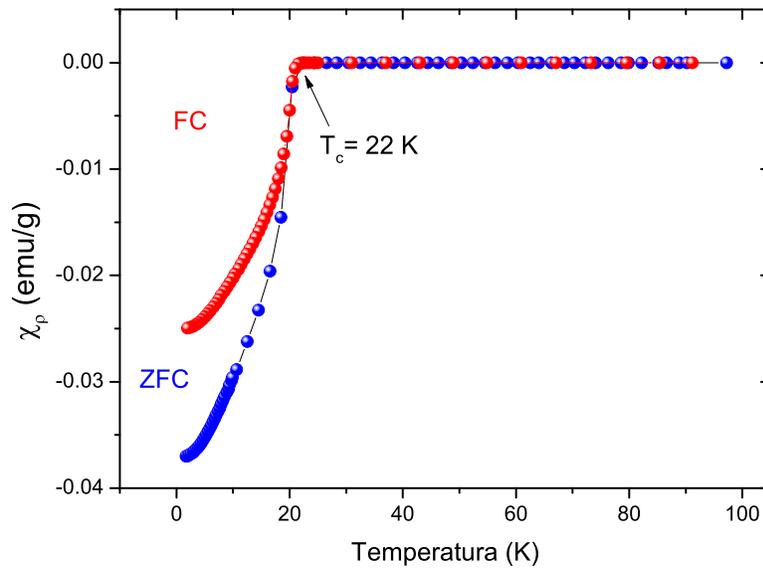


Figura 3-13: Transición superconductora de la muestra que contiene Cu-S-Pd con una temperatura crítica de alrededor de 22 K.

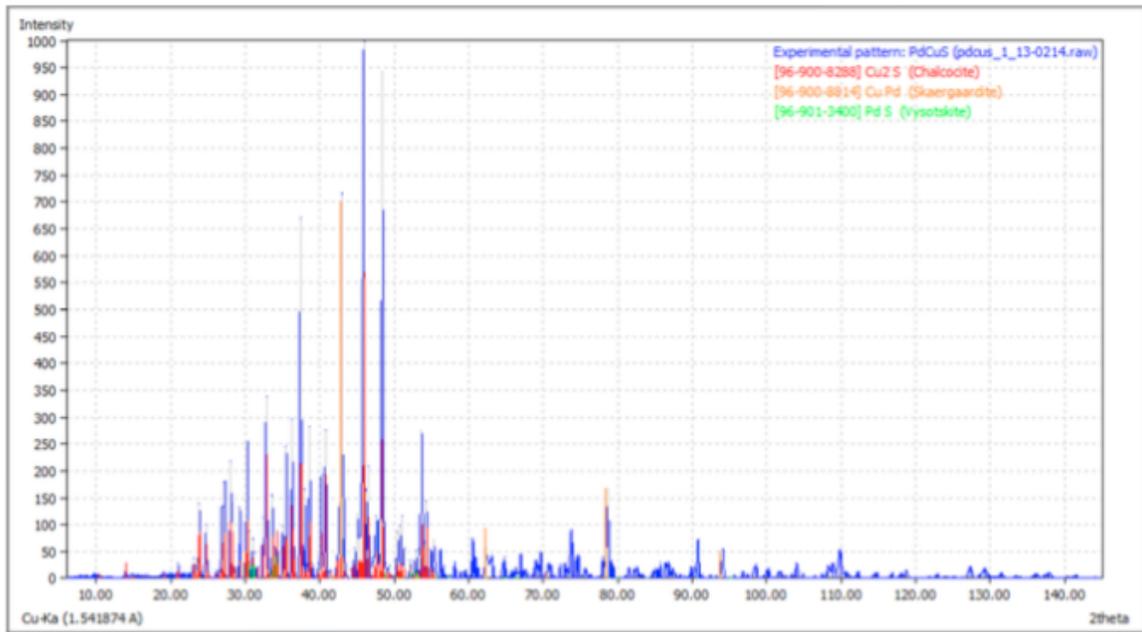


Figura 3-14: Difractograma de la muestra superconductora de Pd-Cu-S, la comparación con la base de datos de Match! muestra presencia de varias fases como Cu₂S, CuPd y PdS principalmente.

Capítulo 4

Objetivos e Hipótesis

4.1. Objetivos

- Realizar la síntesis de muestras de los 3 sistemas con contenido de Pd propuestos para el estudio: Pd-Cu-S, $Ti_{1-x}Pd_x$ y PdCr.

- Hacer una caracterización estructural de las muestras obtenidas.

- Hacer un estudio de las propiedades magnéticas y de transporte electrónico de las muestras sintetizadas.

- Determinar los parámetros superconductores de las muestras superconductoras como son, la temperatura crítica (T_C), campos críticos (H_{C1} y H_{C2}), la brecha superconductora, así como los parámetros de Ginzburg-Landau.

- Estudiar el cambio de las propiedades magnéticas cuando las muestras son sometidas a altas presiones.

- Estudiar el cambio de las propiedades magnéticas cuando las muestras son sometidas a un proceso de hidrogenación.

4.2. Hipótesis

Uno de los objetivos principales de los estudios en superconductividad es lograr obtener este comportamiento a temperaturas mas altas con la intención de que las propiedades únicas

de estos materiales se puedan utilizar sin tener que llevarlos a temperaturas tan extremas. Los procesos mas conocidos para tratar de aumentar el valor de la temperatura de transición son, generar una presión en el material ya sea con presión interna o externa al material. La forma de generar la presión interna o presión química es haciendo sustituciones parciales de alguno de los componentes por un material parecido (generalmente del mismo grupo en la tabla periódica) pero de mayor tamaño. También podríamos incluir aquí al proceso de hidrogenación si bien la inclusión de hidrógeno intersticial no es una sustitución genera cambios internos en la red cristalina del material y por lo tanto en sus propiedades físicas como los que se han mencionado en el sistema Pd-H. Los estudios de superconductividad usando presión externa en el material se hacen con ayuda de celdas especiales que generan ambientes extremos con presiones que van desde el orden de MPa (decenas de atmósferas) a cientos de GPa (millones de atmósferas) dependiendo del tipo de celda, por ejemplo en materiales que son semiconductores a presión atmosférica se puede lograr transformar en materiales conductores al aumentar la presión sobre el material. Se plantea que la presión ejercida sobre las muestras (de hasta 1 GPa) y la inclusión de hidrógeno en las muestras pueda modificar la estructura cristalina y electrónica de éstas, dando como resultado cambios en sus propiedades físicas en especial las magnéticas. Particularmente en las muestras del sistema Pd-Ti la sustitución de Pd por Ti se espera que varíen las características superconductoras entre cada una de estas aleaciones, además de los cambios de las propiedades magnéticas se espera ver una variación en el valor de la temperatura crítica con los procesos de hidrogenación y altas presiones.

Capítulo 5

Desarrollo Experimental

En este capítulo se detalla la forma en que se sintetizaron las muestras analizadas en este trabajo. Además de las medidas que se emplearon para determinar sus características estructurales, magnéticas, de transporte electrónico y calor específico, así como los procesos para la hidrogenación y la aplicación de presión en la muestra con ayuda de una celda especial.

Las muestras se sintetizaron por reacción de estado sólido o por horno de arco, estos procedimientos y las muestras que se fabricaron por estos métodos se detallan en las secciones 5.1 y 5.2 que se presentan a continuación.

5.1. Síntesis de Muestras PdCr y Pd-Ti

Debido al alto punto de fusión del Ti (1668 °C), Cr (1857 °C) y el Pd (1555 °C) se optó por sintetizar estas aleaciones usando un horno de arco eléctrico, este arco eléctrico alcanza temperaturas por arriba de los 3000°C, por lo que este horno es capaz de fundir ambos metales en las reacciones de Pd-Ti y PdCr.

PdCr fue sintetizado usando Cr marca ESPI con pureza de 99.97% en hojuelas y Pd marca Sigma Aldrich con pureza de 99.999% en polvo pesados estequiometricamente.

Por otra parte las aleaciones de Ti-Pd fueron sintetizadas con las concentraciones atómicas $Ti_{0.75}Pd_{0.25}$, $Ti_{0.8}Pd_{0.2}$ y $Ti_{0.85}Pd_{0.15}$. Para estas aleaciones se uso Pd en polvo con 99.999%

de pureza marca Sigma Aldrich y dos marcas de Ti, ESPI en pastillas con 99.97 % de pureza y Sigma Aldrich en virutas con 99.99 % de pureza.

El Paladio en la presentación de polvo es inviable para trabajarse en el horno de arco, ya que en el proceso de preparar el horno para su funcionamiento se necesita purgar la cámara de fundición con una bomba mecánica de vacío, lo cual implicaría que ésta podría absorber parte del Pd en polvo o todo, y se perderían las concentraciones iniciales, y esto podría dar lugar a la formación de otras aleaciones. Para solucionar este inconveniente el Pd en polvo se compacto en una prensa uniaxial con una presión de ~ 2 MPa. Las pastillas de 6 mm de diámetro ahora se pueden trabajar en el horno de arco sin miedo a perder masa por el proceso de purga de la cámara.

Todas estas aleaciones se recocieron al menos tres veces para asegurar una homogeneización de la muestra, con una corriente de 100 A y por alrededor de 2 minutos en cada recocida. La muestra entre cada recocida era volteada para homogeneizar la parte que estaba en contacto con el núcleo de cobre a temperatura mas baja que el punto que recibía directamente el arco eléctrico. Para asegurar que la muestra no se contaminara o se oxidara el proceso de fundición se realizó bajo una atmósfera de argón ultra puro (99.999 %) de 5 psi.

Las muestras obtenidas presentaron una forma semiesférica achatada en la parte que estuvo en contacto con el núcleo de Cobre, para medir magnetización esta forma no es un problema, sin embargo para realizar medidas de resistencia eléctrica o calor específico la muestra debe cumplir ciertas características como son, tener una superficie plana y un tamaño de no mas de 3x3 mm. Para ello se uso una cortadora de disco de diamante y así se le dio el tamaño apropiado con una superficie plana para las mediciones de resistencia y calor específico.

5.2. Síntesis de Muestras Cu-S-Pd

Las muestras de Pd-Cu-S se hicieron (a excepción de una prueba en horno de arco) por reacción en estado sólido. La reacción en estado sólido consiste en mezclar los elementos constituyentes de forma estequiométrica y hacer una reacción química entre estos elementos que se

encuentran en estado sólido. Se mezclan los elementos a reaccionar Cu en polvo con 99.99% de pureza marca Sigma Aldritc, Pd en polvo con 99.99% de pureza, marca Sigma Aldritcht y S en polvo con 99.99% de pureza, marca Koch-Light Laboratories Ltd en las concentraciones especificadas en la tabla 5-1.

Tabla 5-1: Concentración inicial de los elementos junto con los parámetros importantes del método de síntesis de las muestras del sistema Cu-Pd-S.

Porcentaje en peso (%)	Método de síntesis	Temperaturas del tratamiento térmico (°C)	Tiempo de reacción (horas)	Etiqueta de la muestra
Cu(27.1) Pd(45.4) S(27.4)	estado sólido en mufla al vacío	700, 940, 1020	28, 50, 48	M1
Cu(26.9) Pd(49) S(24.1)	estado sólido en mufla al vacío	800	39	M2
Cu(30.4) Pd(41.6) S(27.9)	estado sólido en mufla al vacío	800	39	M3
Cu(20.8) Pd(52.6) S(26.4)	estado sólido en mufla al vacío	700	91	M4
Cu(33.8) Pd(37.6) S(28.4)	estado sólido en mufla al vacío	700	91	M5

Continúa en la página siguiente.

Tabla 5-1 – *Continuación de la página anterior.*

(%)	-	(°C)	(horas)	-
Cu(50) Pd(12.5) S(37.5)	Horno de arco y atmósfera de argón	* corriente 100 A	-	M6
Cu(44.6) Pd(11.1) S(44.2)	estado sólido en mufla al vacío	700	39	M7
Cu(44.6) Pd(11.1) S(44.2)	estado sólido en mufla al vacío	700	39	M8
Cu(59.8) Pd(10) S(30)	estado sólido en mufla al vacío	500	124	M9
Cu(59.8) Pd(10) S(30)	estado sólido en mufla al vacío	500	124	M10
Cu(65.4) Pd(10.9) S(23.6)	estado sólido en mufla al vacío	500	124	M11
Cu(65.4) Pd(10.9) S(23.6)	estado sólido en mufla al vacío	500	124	M12
Cu(61.3) Pd(10.2) S(28.3)	estado sólido en mufla al vacío	480	170	M13

Continúa en la página siguiente.

Tabla 5-1 – *Continuación de la página anterior.*

(%)	-	(°C)	(horas)	-
Cu(61.3) Pd(10.2) S(28.3)	estado sólido en mufla al vacío	480	170	M14
Cu(65.4) Pd(10.9) S(23.6)	estado sólido en mufla al vacío	480	340	M15
Cu(55.6) Pd(18.6) S(25.7)	estado sólido en mufla al vacío	480	170	M16
Cu(55.6) Pd(18.6) S(25.7)	estado sólido en mufla al vacío	480	170	M17
Cu(65.4) Pd(10.9) S(23.6)	estado sólido en mufla al vacío	480	170	M18
Cu(59) Pd(19.7) S(21.2)	estado sólido en mufla al vacío	480	170	M19
CuPd(78.9) S(21.1)	estado sólido en mufla al vacío	480	304	M20
CuPd(79.3) S(20.6)	estado sólido en mufla al vacío	480	304	M21

Continúa en la página siguiente.

Tabla 5-1 – *Continuación de la página anterior.*

(%)	-	(°C)	(horas)	-
CuPd(79.3) S(20.6)	estado sólido en mufla al vacío	480	172	M22
CuPd(79.3) S(20.6)	estado sólido en mufla al vacío	480	172	M23
CuS(47) CuPd(53)	estado sólido en mufla al vacío	450	56	M24
CuS(36.7) CuPd(63.2)	estado sólido en mufla al vacío	450	56	M25
CuS(66.6) CuPd(33.3)	estado sólido en mufla al vacío	450	56	M26
CuS(49.9) CuPd(24.9) S(25)	estado sólido en mufla al vacío	700	40	M27
Cu(61.7) Pd(10.3) S(27.9)	estado sólido en mufla al vacío	500	32	M28
Cu(67.3) Pd(11.2) S(21.7)	estado sólido en mufla al vacío	500	16	M29

Continúa en la página siguiente.

Tabla 5-1 – *Continuación de la página anterior.*

(%)	-	(°C)	(horas)	-
Cu(63.1) Pd(10.5) S(26.2)	estado sólido en mufla al vacío	500	16	M30
Cu(61.7) Pd(10.3) S(27.9)	estado sólido en mufla al vacío	500	32	M31
Cu(63.9) Pd(5.28) S(30.7)	estado sólido en mufla al vacío	500	16	M32
Cu(67.6) Pd(8) S(24.3)	estado sólido en mufla al vacío	500	16	M33
Cu(69.2) Pd(8.2) S(22.5)	estado sólido en mufla al vacío	500	32	M34
Cu(61.7) Pd(9.4) S(28.7)	estado sólido en mufla al vacío	500	32	M35
Cu(63.7) Pd(9.7) S(26.5)	estado sólido en mufla al vacío	500	32	M36
Cu(63.1) Pd(10.6) S(26.2)	estado sólido en mufla al vacío	500	32	M37

Los tres elementos en polvo se vertieron en un mortero de ágata, en el cual se realizó la

primera fase de la reacción al molerlo manualmente usando como medio dispersor acetona pura. Posteriormente esta mezcla de polvos homogeneizada se compactó usando una prensa uniaxial con una presión de ~ 2 MPa. Las pastillas de 6 mm de diámetro se introdujeron en un tubo de cuarzo. Para evitar la oxidación de los elementos que constituyen la pastilla se sellaron los tubos de cuarzo al vacío con un soplete de oxiacetileno. Para acelerar la reacción de los elementos, las muestras se sometieron a un proceso térmico compuesto por rampas de calentamiento y escalones donde se mantiene la muestra a temperatura constante en una mufla programable. El programa de calentamiento consiste en definir temperaturas de inicio (SV1) y final (SV2) así como el tiempo que tardara en llegar a la temperatura final (T1), este programa se muestra en la figura 5-1. Las rampas que se utilizaron para todas las muestras fueron de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, los escalones (temperaturas constantes) y los tiempos que se mantiene esta temperatura se especifican en las columnas 3 y 4 de la Tabla 5-1 respectivamente.

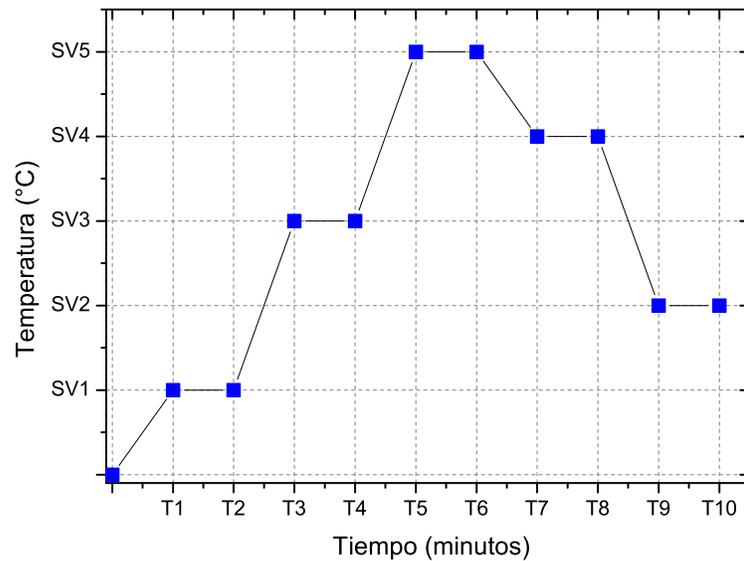


Figura 5-1: Programa de temperaturas para una mufla programable, en el cual SV# representa una temperatura en $^\circ\text{C}$ inicial o final según el numero de paso y T# es el tiempo que tarda en llegar de la temperatura inicial a la final. Si SV inicial es igual a SV final se generan escalones donde la temperatura se mantiene constante por un tiempo T#.

Para algunas de las muestras sintetizadas se realizo una caracterización estructural mediante

difracción de rayos X y en algunas casos también con microscopia electrónica de barrido.

5.3. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica experimental utilizada en el estudio y análisis de materiales cuya principal aplicación es la identificación de fases cristalinas en una muestra. Una forma de producir rayos X es acelerando electrones desde un cátodo, por medio de alto voltaje y hacerlos incidir sobre un blanco metálico (ánodo). Los electrones acelerados que poseen suficiente energía chocan con los átomos del metal utilizado como blanco removiendo electrones de los niveles internos, ocasionando que los electrones de los niveles superiores cubran los lugares vacantes, emitiendo fotones de rayos X. Debido a que los rayos X tienen una frecuencia correspondiente a la diferencia de energía entre los dos niveles, también son llamados radiación característica. Los rayos X generados se utilizan para ser difractados en una muestra y obtener su patrón de difracción de rayos X. Los rayos X incidentes en una muestra cristalina, cuyos átomos se encuentran agrupados de forma periódica y ordenada, son dispersados en todas direcciones produciendo fenómenos de interferencia constructiva dando origen al patrón de difracción que es característico de cada material.

Esta interferencia constructiva se cumple cuando los rayos X difractados por planos paralelos separados por una distancia “d”, presentan una diferencia de camino recorrido igual a un entero de la longitud de onda del haz incidente. Esto se traduce matemáticamente como la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (5-1)$$

λ es la longitud de onda de los rayos X empleados, d es la distancia entre planos, n es un número entero que representa el orden de difracción de una familia de planos y θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos X con el plano.

El difractómetro Siemens D5000 que se utilizó en este trabajo tiene una fuente de Cobalto con longitud de onda $K_{\alpha}=1.7903 \text{ \AA}$ y un arreglo entre la fuente de rayos X, la muestra y el detector que se conoce como geometría Bragg-Brentano (Figura 5-2), la cual está construida

en torno a un goniómetro de radio fijo. El haz de rayos X procedente del foco lineal del tubo incide sobre la muestra plana, situada en el eje del goniómetro y una rendija situada sobre el círculo del goniómetro reenfoca el haz de rayos X difractado por la muestra dirigiéndolo hacia el detector, registrando la intensidad de los rayos X recibida frente al doble del ángulo de Bragg (2θ).

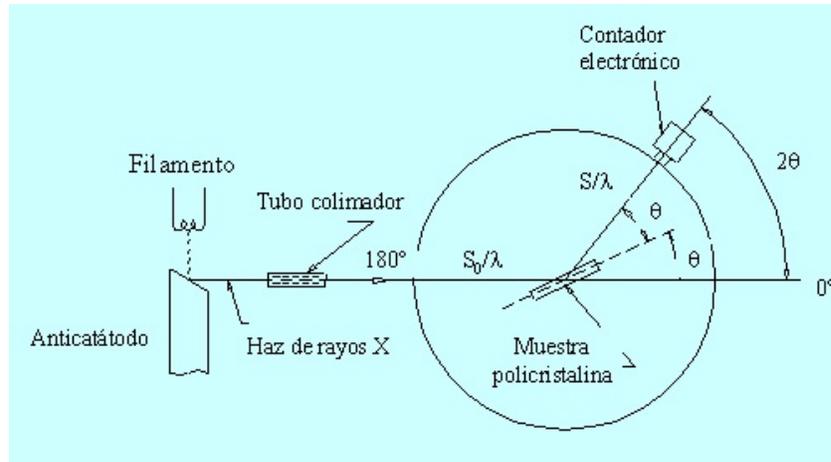


Figura 5-2: Diagrama de la geometría Bragg-Bretano.

Cada vez que se satisface la ley de Bragg, el haz primario se difracta desde la muestra hacia el detector, el cual, junto con los elementos electrónicos mide la intensidad de dicha radiación y la posición angular de la reflexión se despliega en el controlador. De esta manera se obtienen las cuentas de pulso que conforman el patrón de difracción de una muestra en polvo.

Los patrones de difracción obtenidos fueron analizados en el programa Match! y comparados con la base de datos PDF4 (ICDD) [45] del mismo programa.

5.4. Microscopia Electrónica

Actualmente el microscopio electrónico de barrido (MEB o SEM por sus siglas del inglés “Scanning electron microscope”) constituye una herramienta fundamental para la investigación ya que nos permite conocer información acerca de la microestructura de los materiales. El microscopio electrónico de barrido es un instrumento diseñado para estudiar la superficie de los

sólidos permitiéndonos obtener más información sobre la orientación cristalina y la composición química de algún material gracias a la utilización de señales provenientes de las interacciones de los electrones con los sólidos.

El funcionamiento del microscopio electrónico de barrido está basado en rastrear la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía y generar una imagen punto a punto de ella. Supongamos que tenemos una superficie a la cual bombardeamos con electrones. Los electrones que interactúan con la muestra en un punto son recolectados por medio de detectores apropiados y utilizados para modular la polarización de la rejilla de un tubo de rayos catódicos. De esta manera se establece una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones detectada y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del tubo. Si esta operación se repite varias veces y empezamos a barrer la muestra, esa imagen representará las características topográficas de la muestra punto a punto. Por lo tanto, la imagen en el monitor del microscopio electrónico de barrido es un mapa de las intensidades de los electrones emitidos por la superficie de la muestra en observación.

Se puede realizar un análisis de la composición química de las muestras usando la técnica de espectroscopia de energía dispersiva, EDS por sus siglas en inglés. Este análisis químico se realizó con un detector Oxford Instruments acoplado al SEM del instituto de investigaciones en materiales. Esta técnica da información de los elementos químicos que se encuentran presentes en la muestra así como un estimado de la concentración de dichos elementos químicos en la región analizada.

Además de la caracterización estructural todas las muestras fueron caracterizadas con medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura y dependiendo de este comportamiento se realizaron medidas de magnetización, resistencia y de calor específico en función de la temperatura. Además a algunas de las muestras superconductoras se les hicieron experimentos de alta presión para observar si estas presentaban cambios en su temperatura crítica.

5.5. Medidas Magnéticas a Bajas Temperaturas

Estas medidas se realizaron en un magnetómetro marca Quantum Design que trabaja en un intervalo de temperaturas de 2-300 K y con un campo magnético de hasta 50000 Oe, el principio de este dispositivo es un SQUID por sus siglas en ingles “Superconducting Quantum Interference Devices”, este dispositivo es capaz de medir variaciones muy pequeñas en los campos magnéticos. Con ayuda de este dispositivo y una bobina superconductora es posible determinar el momento magnético de los materiales. Para medir una muestra se debe conocer la masa de ésta, se coloca dentro de una capsula de gelatina junto con algodón compactado (tiene poca contribución magnética) para evitar que la muestra se mueva cuando se aplique el campo magnético y provoque medidas ruidosas. La capsula junto con la muestra y el algodón se coloca dentro de un popote, el cual se coloca en la punta de la varilla de medición. Esta ayuda a colocar la muestra dentro del equipo a una distancia que permite la interacción magnética con la bobina superconductora. Las dos medidas recurrentes en el magnetómetro son medidas del momento magnético en función de la temperatura a campo magnético constante y de la magnetización como función del campo magnético aplicado $M(H_m)$ a temperatura constante. Conociendo estos valores del momento magnético se puede obtener la susceptibilidad magnética por unidad de masa (χ_ρ) con la ecuación 5-2, si se conoce el valor de la masa de la muestra (m) y el valor del campo magnético que se uso en la medida (H_m).

$$\chi_\rho(T) = \frac{M(T)/m}{H_m} \quad (5-2)$$

La forma típica de hacer las mediciones para obtener $\chi_\rho(T)$ es usando dos modos distintos de enfriamiento, el primero es enfriando sin campo magnético externo (ZFC por sus siglas en ingles). Para esto se enfría la muestra hasta el mínimo accesible de temperatura (2 K) y después se le aplica un campo magnético para medir su respuesta, se hace un barrido de temperaturas para ver el comportamiento de esta respuesta magnética conforme se incrementa la temperatura y manteniendo el campo constante. El segundo modo de enfriamiento es con campo magnético diferente de cero (FC). Para esto después de hacer el procedimiento ZFC la muestra

se encuentra en una temperatura superior al mínimo y con un campo magnético aplicado, por lo que únicamente se necesita bajar la temperatura hasta 2 K para ver el comportamiento de la susceptibilidad en el modo FC. Estos dos modos permiten conocer en que intervalo de temperatura el sistema es irreversible (presencia de histéresis).

La otra medida de $M(H_m)$, se realiza dejando una temperatura del sistema constante y se varia el campo magnético en un ciclo cerrado, generalmente este ciclo comienza en $H_m=0$ Oe y después se incrementa el campo magnético hasta un máximo desde el cual se comienza a disminuir el campo hasta llegar a el valor máximo de H_m pero de signo contrario, para cerrar el ciclo se vuelve a aumentar el valor del campo desde el máximo negativo hasta el máximo positivo de H_m . Con esta medida se puede determinar histéresis en materiales magnéticos y en el caso particular de los superconductores se puede determinar el valor del (los) campo(s) crítico(s).

5.6. Medidas de Propiedades Físicas a Bajas Temperaturas

Para este tipo de medidas se cuenta en el laboratorio con un PPMS, por sus siglas en ingles “Physical Property Measurement System”, marca Quantum Design que trabaja en un intervalo de temperaturas de 2-350 K y hasta con un campo aplicado de 90000 Oe. Este equipo es capaz de medir diferentes propiedades físicas como son, resistencia/resistividad (si la geometría de la muestra lo permite), calor específico y transporte térmico. Las 2 medidas de interés en este caso son las dos primeras ya que es posible observar la transición al estado superconductor de una manera simple. Las medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura $R(T)$ se hacen con el método de cuatro puntas. Para esto se necesitan pegar con pintura de plata 4 alambres delgados de Cobre sobre la superficie plana de la muestra. Los dos alambres colocados en los extremos opuestos de la muestra servirán para que el equipo aplique una corriente eléctrica (I) que atraviese la muestra. El otro par de alambres, que se encuentran entre los alambres que proporcionan la corriente, permitirán al equipo medir la caída de potencial (V) generada por la corriente, con estos dos datos es posible calcular la resistencia (R) del material usando la ley

de Ohm.

El calor específico (C_p) se mide dentro del mismo PPMS usando un portamuestras especial donde solo caben muestras de menos de 3x3 mm, debido al tamaño de la placa donde se monta la muestra, y que tengan una superficie plana para hacer mejor contacto térmico con la placa del portamuestras. La forma en que el equipo mide C_p es usando el método de relajación térmica, el cual consiste en aplicar un pulso (P) de corriente para calentar la muestra y después ver como varia su temperatura como función del tiempo durante la aplicación del pulso y después de aplicar el pulso. El método utiliza el modelo de “single time constant” para calcular C_p :

$$C_p \frac{dT(t)}{dt} = P(t) - K_W(T(t) - T_b) \quad (5-3)$$

En la ecuación 5-3, la variable t representa el tiempo, T la temperatura de la muestra, T_b es la temperatura del baño térmico y K_W está relacionado con la resistencia térmica entre la plataforma y el equipo.

5.7. Medidas Magnéticas a Altas Presiones

Para medir la magnetización de la muestras sometidas a alta presión se usa una celda fabricada de CuBe marca Quantum Design, este material es ideal ya que tiene una baja contribución magnética a los experimentos, esta celda tiene las dimensiones ideales para introducirse en el MPMS y hacer las medidas que se explicaron en la sección 5.5. La presión máxima que se puede alcanzar es de 1.6 GPa, pero debido a los pocos suministros con los que se cuentan se usara a menos de 1 GPa para asegurar que los insumos puedan volverse a utilizar. Esta celda genera de una forma simple presión hidrostática sobre una muestra de menos de 2.6 mm de radio y menos de 3.5 mm de largo. En la Figura 5-3 se ve el esquema de esta celda de alta presión. La muestra se coloca dentro de un tubo de teflón, con las dimensiones antes mencionadas, junto con Plomo que se usará para determinar la presión del medio y aceite Daphne 7373 como medio de transmisión de la presión por que también tiene una baja contribución magnética [46]. Después se ensambla la celda con el tubo de teflón dentro de ella, quedando a los extremos dos piezas

con rosca, que se pueden girar con ayuda de dos pinzas especiales. La celda ensamblada y sin apretar los tornillos de los extremos tiene una cierta longitud (L) que servirá como referencia para evitar daños en la celda, ya que el máximo de compresión de la celda es de 2 mm. Para apretar la celda y generar un aumento de la presión dentro de la región de la muestra se giran los tornillos de los extremos considerando que un giro de 90° equivale aproximadamente a 0.1 mm de compresión en la celda y debe hacerse alternando entre los dos tornillos de los extremos hasta alcanzar una compresión cercana a 1 mm, después de este punto se recomienda que la rotación de los tornillos debe hacerse entre $30-45^\circ$ para evitar daños en la celda. La presión generada dentro de la celda no se puede aproximar con la compresión de ésta ya que la presión generada depende mas fuertemente de las condiciones del llenado del tubo de teflón, si el factor de llenado con la muestra y el plomo es menor que $60\sim 70\%$ alcanzar presiones mas altas implicará una mayor compresión de la celda. Por lo que el añadir Pb sera indispensable para conocer la presión hidrostática generada por la celda. La forma en que se midió el momento magnética a altas presiones para obtener $\chi_\rho(T)$ fue primero haciendo una medida de referencia apretando sin las llaves la celda y ver que la T_C de la muestra correspondía con la medida sin celda y que la T_C del plomo también correspondía con la referencia a presión atmosférica. Las medidas posteriores se hicieron retirando la celda del MPMS y apretando los tornillos cuidadosamente, una vez hecho ésto se vuelve a introducir la celda en el MPMS y se repite la medición para obtener $\chi_\rho(T)$, este procedimiento se repitió hasta que se llegó a una presión cercana a 1 GPa.

Para determinar la presión a la que es sometida la muestra y no sobrepasar el límite que nos pusimos de 1 GPa, nos fijamos en el cambio de la T_C del plomo ya que la temperatura crítica de este material está caracterizada como una función lineal de la presión, $dT_C/dP = -0.379$ K/GPa [47], para determinar estas pequeñas variaciones de la T_C con la presión se realizarán las medidas con un paso mas corto de temperatura ($dT=0.02$ K).

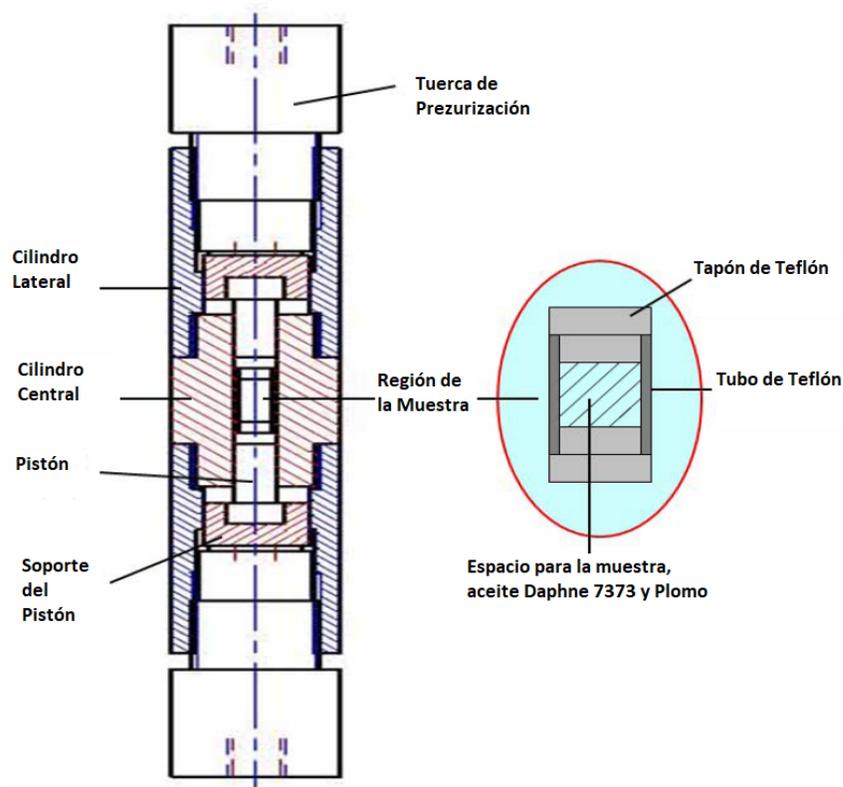


Figura 5-3: Esquema de la celda de altas presiones Quantum Design.

5.8. Hidrogenación de las Muestras

El método usado para hidrogenar las muestras consiste en someterlas a una atmósfera de hidrógeno puro para que el material absorba el hidrógeno del ambiente, para acelerar el proceso de absorción de hidrógeno se aumenta la presión de hidrógeno dentro del reactor (~ 200 psi) con ayuda de un manómetro conectado a la salida del tanque de hidrógeno comprimido. La presión dentro del reactor se aumenta un poco mas calentando este con ayuda de una parrilla eléctrica al máximo de potencia ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$) hasta alcanzar 250 psi. La muestra se dejaba dentro del reactor por lo general 1 día. La muestra se midió poco tiempo después de salir del reactor para evitar la desabsorción del gas.

Capítulo 6

Resultados y Discusión

6.1. Pd-Ti

Los resultados se dividirán en 3 secciones donde se discutirán los resultados de cada una de las aleaciones de Pd-Ti. En la primera de estas se discutirán los resultados de medidas magnéticas, de resistencia eléctrica y calor específico como función de la temperatura para el compuesto ideal según la T_C $\text{Ti}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}$ [21], además de las medidas anteriores se realizaron pruebas de magnetización a altas presiones (hasta 1 GPa). En las secciones posteriores se discuten los resultados de los compuestos con mayor concentración de Pd como son $\text{Ti}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}$ y $\text{Ti}_{0.75}\text{Pd}_{0.25}$, en estos compuestos no se realizaron medidas de campos críticos y solo en una muestra de $\text{Ti}_{0.75}\text{Pd}_{0.25}$ se midió $\chi_\rho(T)$ a altas presiones.

6.1.1. $\text{Ti}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}$

En la Figura 6-1 se puede observar el patrón de difracción de rayos X de una de las muestras de $\text{Ti}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}$ como los puntos negros, de este patrón se determinó la presencia de una sola fase cristalina al compararlo con la referencia 01-072-2907 de la base de datos PDF4 (ICDD) [45] con el programa Match!, esta fase está relacionada con la estructura cúbica centrada en el cuerpo reportada para aleaciones superconductoras [21]. Para hacer el refinamiento Rietveld de este patrón de difracción se tomaron de inicio el parametro de red, el grupo espacial y las posiciones

atómicas de la referencia 01-072-2907 que esta reporta para $\text{Ti}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}$. El refinamiento se hizo con el software GSAS-II [48], dando como resultado la línea roja presentada en la Figura 6-1. Los parámetros asociados al refinamiento $GOF = 1.207$ y $R_{WP} = 12.89\%$ garantizan la validez del cálculo. El grupo espacial de la muestra $\text{Ti}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}$ es $Im\bar{3}m$, el mismo que la referencia. Sin embargo las reflexiones calculadas con el refinamiento (líneas verticales verdes) están un poco desplazadas de las reflexiones de $\text{Ti}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}$ (líneas verticales naranjas), esto se puede explicar con el aumento del parámetro de red a de 3.21 a 3.2226(4) Å obtenido en el refinamiento. Este valor del parámetro de red es congruente con reportes previos [21] en los cuales para $\text{Ti}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}$ se obtiene el valor más alto de a en las aleaciones estudiadas y que sobrepasa los 3.2 Å (ver Figura 3-5) por lo que se puede afirmar que se obtuvo la fase reportada con mayor T_C en una muestra pura en bulto.

Con la fase cristalina del material identificada se procedió a hacer un estudio de sus propiedades magnéticas, eléctricas y de capacidad calorífica a bajas temperaturas.

En la Figura 6-2 se observa el comportamiento de la susceptibilidad magnética de $\text{Ti}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}$ a bajas temperaturas, en esta gráfica se puede observar una típica transición superconductor que comienza alrededor de 3.7 K. En la gráfica se presentan los dos modos de medición ZFC y FC. Para obtener respuesta magnética del material la medida se realizó con un campo magnético de $H_m=10$ Oe.

Otra manera de determinar la temperatura de transición es mediante medidas de resistencia eléctrica, en la figura 6-3 se observa que por debajo de 3.7 K la resistencia del material comienza a bajar hasta alcanzar un valor de $R=0 \Omega$ a la temperatura de 3.5 K, estas dos temperaturas se definen como $T_{C_{onset}}$ y $T_{C_{zero}}$ respectivamente. La diferencia entre estas dos temperaturas a su vez nos define el ancho de la transición del estado normal al estado superconductor como $\Delta T=0.2$ K. Del comportamiento general de la resistencia se puede determinar de forma cualitativa la cantidad de vacancias e impurezas que generan dispersión de los electrones [49], para ello se calcula el factor adimensional RRR que es una proporción entre el valor de la resistencia a alta temperatura ~ 300 K y un valor cercano pero por encima de la transición superconductor valores pequeños de RRR están relacionados a mayor número de defectos y viceversa, en este

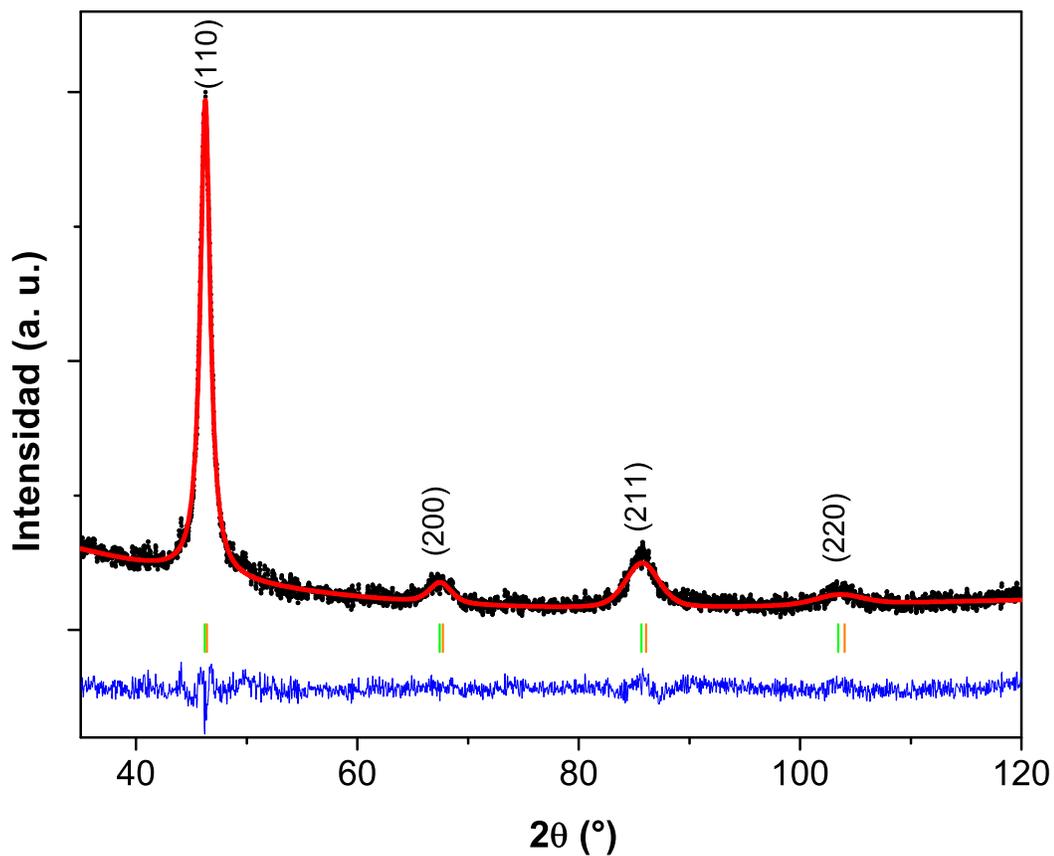


Figura 6-1: El patrón de difracción de rayos X experimental de $\text{Ti}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}$ son los puntos negros de la gráfica. El patrón calculado por medio del refinamiento Rietveld se muestra como la línea roja que está sobrepuesta en el patrón experimental. Las posiciones de las reflexiones calculadas son las líneas verticales verdes y las asociadas a la referencia $\text{Ti}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}$ son las líneas verticales naranjas. Por último se muestra la diferencia entre el patrón calculado y el experimental como una línea azul. Con estos resultados podemos asociar la fase $Im\bar{3}m$ a la muestra $\text{Ti}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}$.

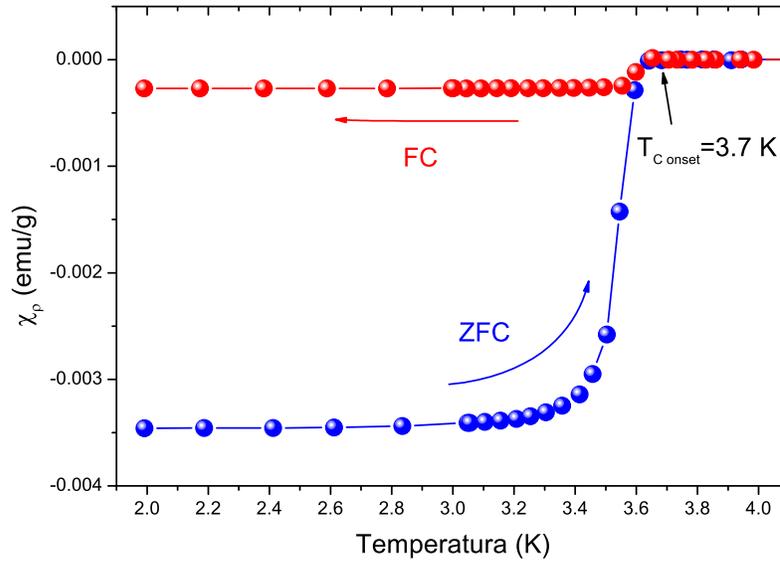


Figura 6-2: Comportamiento de la susceptibilidad magnética de $\text{Ti}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}$ a bajas temperaturas, para esta medida se usó un campo magnético de 10 Oe y los modos de enfriamiento sin campo aplicado (ZFC) y con campo aplicado (FC). La flecha marca la temperatura a la cual comienza la transición superconductor.

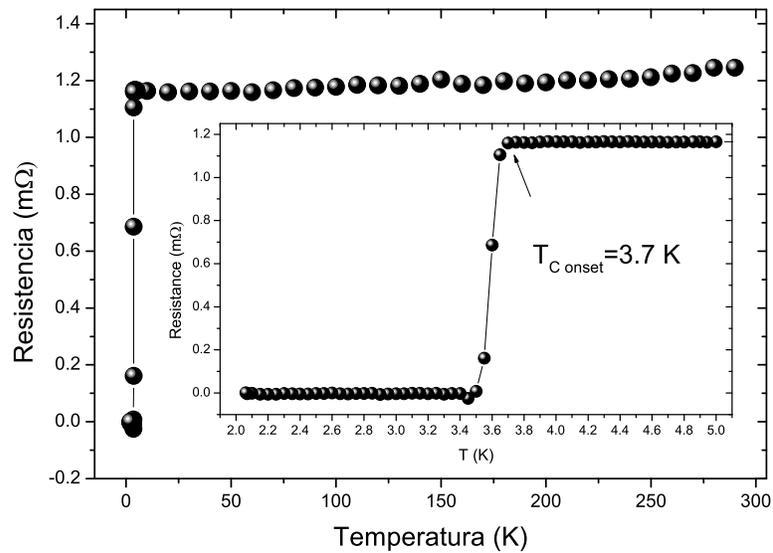


Figura 6-3: Comportamiento de la resistencia eléctrica sin campo magnético aplicado. En el recuadro se presenta el comportamiento a bajas temperaturas donde se observa que la transición al estado superconductor comienza en 3.7 K.

caso se usaron los valores de la resistencia $R(290\text{ K})=1.25\text{ m}\Omega$ y $R(3.8\text{ K})=1.16\text{ m}\Omega$, encontrando que $RRR= 1.08$. Este valor pequeño de RRR esta relacionado con una gran cantidad de defectos en la muestra $\text{Ti}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}$.

La forma de obtener el valor del primer campo crítico es mediante medidas isotérmicas (temperatura constante) de magnetización en función del campo magnético aplicado (Figura 6-4.a). En cada una de estas curvas se determinó un valor de campo crítico como el punto en el cual la tendencia lineal cercana a $H_m=0\text{ Oe}$ deja de cumplirse. En este punto el material comienza a permitir el paso de campo magnético en su interior sin perder el estado superconductor. El comportamiento de estos valores de campo crítico obtenidos de las isotermas se graficó como función de la temperatura en la Figura 6-4.b, para determinar el valor del campo crítico extrapolado a $T=0\text{ K}$ se realizó un ajuste parabólico de los datos experimentales usando la ecuación 6-1.

$$H_{C1}(T) = H_{C1}(0)[1 - (T/T_C)^2] \quad (6-1)$$

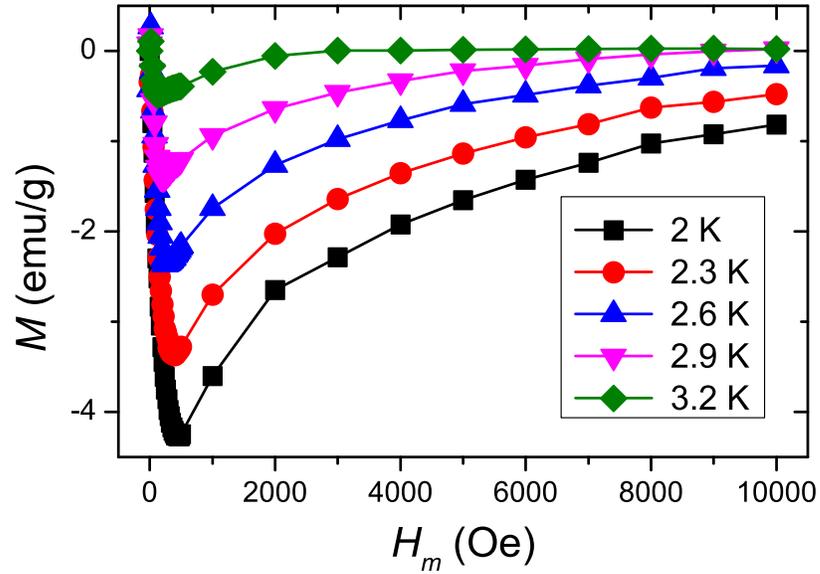
El valor obtenido del ajuste fue $H_{C1}(0)=193\text{ Oe}$ que es valor asociado del campo crítico a $T=0\text{ K}$ que es mayor que el medido en Ti puro de 100 Oe [50].

El segundo campo crítico se podría obtener de las medidas anteriores sin embargo es mas preciso realizar su determinación con medidas de resistencia en función de la temperatura ($R(T)$) a diferentes campos magnéticos aplicados (Figura 6-5(a)). De estas curvas se pueden obtener los valores de H_{C2} , como el valor del campo magnético aplicado asociado a la temperatura crítica en el comienzo de la transición. Estos datos se graficaron en la Figura 6-5(b), el comportamiento del campo H_{C2} en función de T_C se ajusto a una recta, obteniendo así una pendiente de -42.4 kOe/K que se ocupará para determinar el valor de $H_{C2}(T=0)$. Este valor se obtiene con la ayuda de la aproximación WHH que esta representada por la ecuación 6-2 [30],

$$H_{C2}(0) = -0.693T_C \left(\frac{dH_{C2}}{dT} \right)_{T=T_C} \quad (6-2)$$

Donde $(\frac{dH_{C2}}{dT})_{T=T_C}$ es la pendiente del ajuste lineal calculado anteriormente. Usando este

(a)



(b)

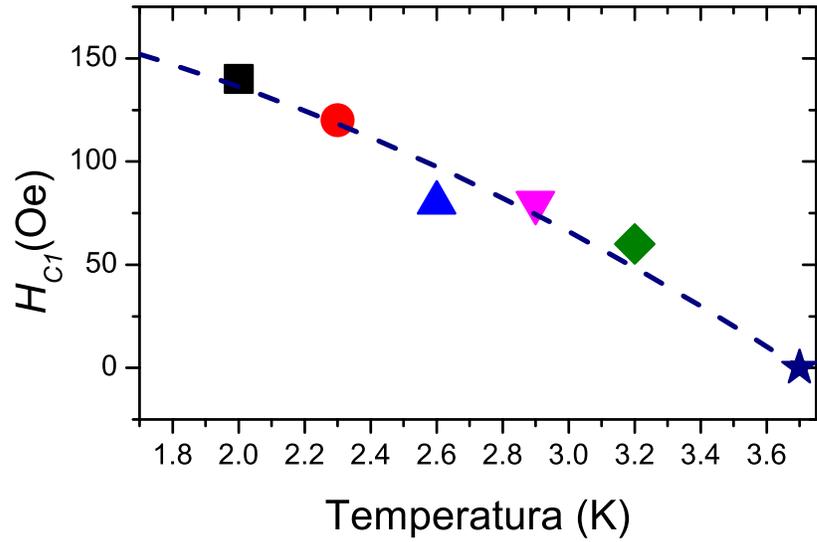
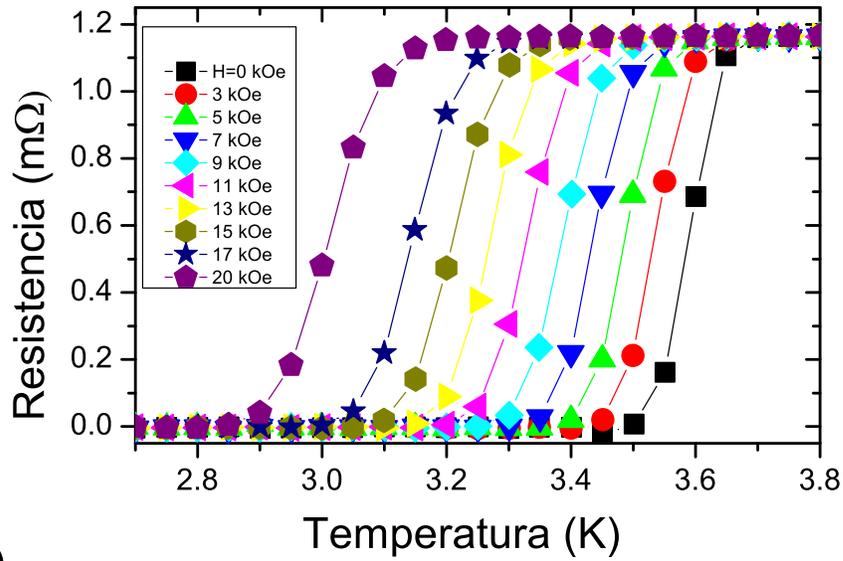


Figura 6-4: (a) Curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado obtenidas a diferentes temperaturas. (b) el campo crítico H_{C1} obtenido de cada isoterma se graficó en función de la temperatura para obtener la extrapolación del valor de H_{C1} a $T=0$ K. Para esto se uso un ajuste parabólico de los datos experimentales (línea punteada).

(a)



(b)

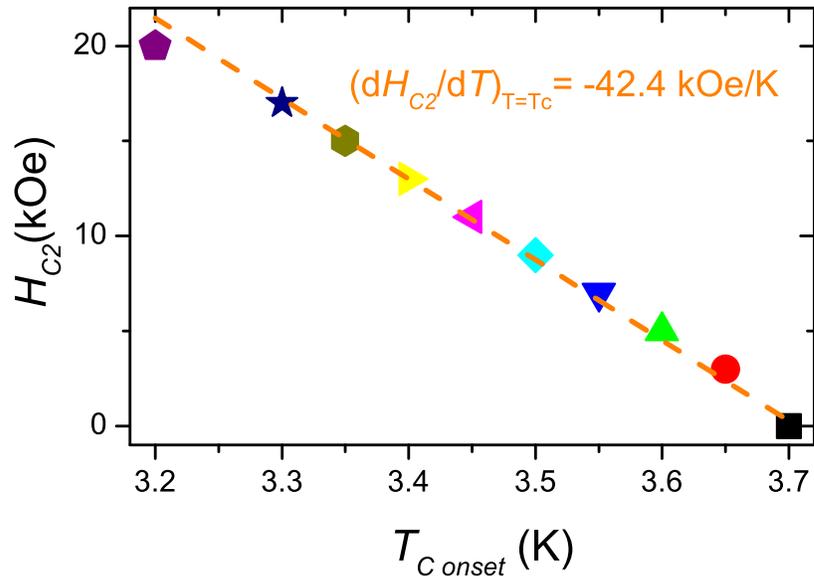


Figura 6-5: (a) Comportamiento de la resistencia eléctrica a diferentes campos magnéticos aplicados como función de la temperatura. (b) La temperatura crítica se tomó en el punto donde comienza la transición de cada curva y se le asignó el valor del campo aplicado como H_{C2} . El valor de H_{C2} a $T=0$ K se calculó usando la aproximación de WHH donde $(\frac{dH_{C2}}{dT})_{T=T_C}$ es tomado como el valor de la pendiente del ajuste lineal cerca de la temperatura crítica cuando $H_m=0$ Oe (3.7 K).

valor de la pendiente y el de $T_C = 3.7$ K se obtiene que $H_{C2}(0) = 108.7$ kOe es el valor extrapolado que tendría H_{C2} a una temperatura de 0 K. Este valor es aproximadamente 1.7 veces mas grande comparado con el previamente reportado de 65 kOe [31] donde se hace un tratamiento formal de la teoría WHH. Este tratamiento implica hacer medidas de resistencia eléctrica a campo muy altos de hasta 7 kOe (accesibles para el equipo PPMS), sin embargo se necesita alcanzar temperaturas mas bajas que el límite inferior del equipo para obtener datos para este ajuste. Por eso se optó por usar la aproximación con las consideraciones necesarias para que sea representativa del valor “real”, como son el determinar con una mayor precisión la T_C al momento de determinar el campo crítico y que las mediciones de H_{C2} se hagan a temperaturas cercanas a T_C [51].

Con los valores calculados para los campos críticos $H_{C1}(0)$ y $H_{C2}(0)$ se pueden determinar los parámetros de Ginzburg-Landau experimentalmente usando las ecuaciones 6-3, 6-4 y 2-17 [7].

$$\xi_{GL} = \sqrt{\Phi_0 / 2\pi H_{C2}} \quad (6-3)$$

$$\frac{H_{C1}}{H_{C2}} \approx \frac{\ln(\kappa)}{2\sqrt{2}\kappa^2} \quad (6-4)$$

Φ_0 es el cuanto de flujo magnético y tiene un valor de 2.078×10^{-7} G cm². Los valores calculados de los parámetros de G-L se encuentran en la Tabla 6-1. De el valor calculado de $\kappa = 25.38$ se puede afirmar que la aleación $\text{Ti}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}$ es un superconductor tipo II por el criterio propuesto por Abrikósov. Los valores de ξ_{G-L} y λ_L se encuentran dentro de los valores típicos para superconductores tipo II de ~ 5 nm y cientos de nanómetros respectivamente [17].

La gráfica de la Figura 6-6 nos muestra el comportamiento de calor específico total (C_p) a bajas temperaturas de $\text{Ti}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}$, en esta gráfica se observa la transición superconductor como una discontinuidad del decaimiento de los valores de C_p con la disminución de la temperatura alrededor de 3.7 K (puntos negros). Los valores de C_p representan el calor específico total que está compuesto por la parte electrónica y fonónica, entonces $C_p(T) = C_e(T) + C_{ph}(T)$,

la parte electrónica depende de la temperatura de forma lineal $C_e(T)=\gamma T$ y la parte fonónica es la aproximación a bajas temperaturas de Debye $C_{ph}=\beta T^3$ [52]. Para calcular las constantes γ y β se realizó el ajuste de C_p a una ecuación de tercer grado de la forma $C_p(T)=\gamma T+\beta T^3$ para los punto por arriba de 3.7 K (línea discontinua azul), los valores obtenidos fueron $\gamma = 5.98 \text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$ y $\beta = 0.11 \text{ mJ}/(\text{mol K}^4)$. De la contribución electrónica C_e (puntos rojos), resultante de restar la contribución fonónica a C_p , se puede hacer un ajuste exponencial por debajo del máximo de la discontinuidad (línea discontinua verde) para determinar el tamaño de la brecha superconductora usando la ecuación 6-5. Se determinó el valor de la brecha como $\Delta=0.295 \text{ meV}$. La razón $2\Delta/k_B T=1.85$ es mas baja que 3.5 predicha por la teoría BCS. Lo cual indica que $\text{Ti}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}$ es un material superconductor con acoplamiento electrón-fonón débil.

$$C_e = Ae^{(-\Delta/k_B T)} \quad (6-5)$$

Con el valor obtenido para β es posible calcular la temperatura de Debye (θ_D) usando la ecuación 6-6, donde R es la constante de los gases ideales. El valor determinado para θ_D fue 260.5 K para la aleación $\text{Ti}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}$.

$$\beta = 12\pi^4 R/5\theta_D^3 \quad (6-6)$$

Conociendo el valor de θ_D y T_C se puede calcular la constante de acoplamiento electrón-fonón (λ_{e-ph}) usando la ecuación empírica 6-7 propuesta por McMillan [53] donde μ^* representa el pseudopotencial de Coulomb y tiene un valor aproximado para los metales de transición de 0.1 [53]. El valor final obtenido de λ_{e-ph} es de 0.55, similar a los reportados en trabajos previos con aleaciones superconductoras parecidas de Pd-Ti [33]. Este valor confirma el acoplamiento electrón-fonón del material que se propuso como resultado del cociente entre el tamaño de la brecha superconductora y $k_B T$.

$$\lambda_{e-ph} = \frac{1.04 + \mu^* \ln(\theta_D/1.45T_C)}{(1 - 0.62\mu^*) \ln(\theta_D/1.45T_C) - 1.04}, \quad (6-7)$$

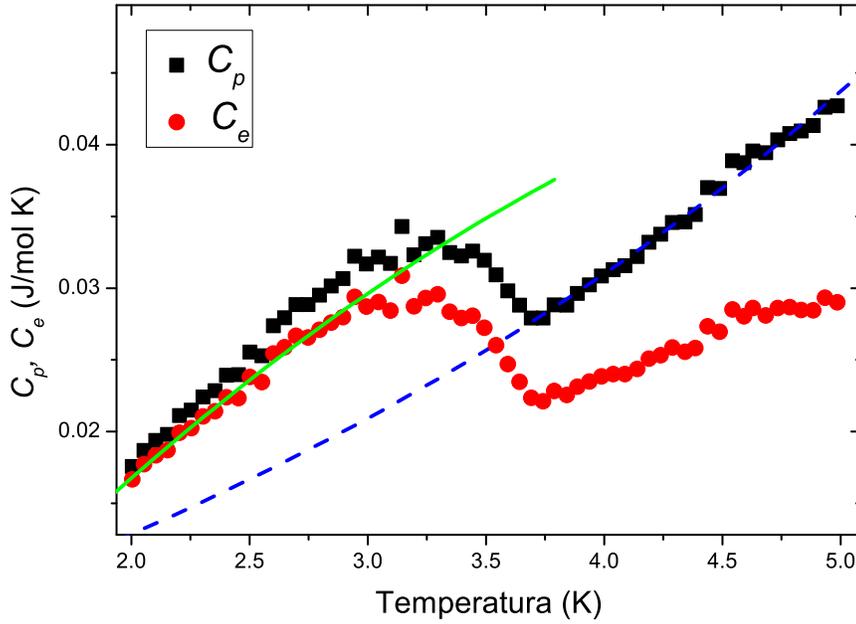


Figura 6-6: Gráfica del comportamiento a bajas temperaturas de C_p y C_e con un campo magnético aplicado de 0 Oe. C_p por encima de la transición superconductor se ajustó a un polinomio de la forma $C_p = \gamma T + \beta T^3$ para poder determinar los parámetros γ y β (línea discontinua azul). Para obtener la energía de la brecha prohibida superconductor, C_e se ajustó con la función $C_e = Ae^{(-\Delta/k_B T)}$ por debajo de 3 K (línea verde).

Por último se puede calcular la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi conociendo γ y λ_{e-ph} , ya que el coeficiente γ del calor específico electrónico es proporcional a $(1 + \lambda_{e-ph})$ veces la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi como se observa en la ecuación 6-8 [53]. El valor obtenido fue $N(E_F) = 0.82$ estados/eV átomo, que es similar al calculado para otras aleaciones como $Ti_{0.92}Pd_{0.08}$ con un valor $N(E_F) = 0.83$ estados/eV átomo o $Ti_{0.8}Pd_{0.2}$ con un valor $N(E_F) = 0.68$ estados/eV átomo [33].

$$N(E_F) = \frac{3\gamma}{2\pi^2 k_B^2 (1 + \lambda_{e-ph})} \quad (6-8)$$

Todos estos parámetros del estado normal y superconductor del $Ti_{0.85}Pd_{0.15}$ se muestran resumidos en la Tabla 6-1.

Tabla 6-1: Parámetros del estado normal y superconductor del intermetálico $\text{Ti}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}$, estos fueron determinados sin presión hidrostática.

T_C (K)	$H_{c1}(0)$ (kOe)	$H_{c2}(0)$ (kOe)	ξ_{GL} (nm)	κ	λ_L (nm)	2Δ (meV)	$\frac{2\Delta}{k_B T_C}$	γ ($\frac{mJ}{molK^2}$)	β ($\frac{mJ}{molK^4}$)	θ_D (K)	λ_{e-ph}	$N(E_F)$ ($\frac{\text{estados}}{eV\text{átomo}}$)
3.7	0.193	108.7	5.5	25.38	140	0.295	1.85	5.98	0.11	260.5	0.55	0.82

Comportamiento de la T_C a Altas Presiones

Con la extensa caracterización hecha al superconductor $\text{Ti}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}$ a presión ambiente, ahora podemos estudiar el comportamiento de uno de los principales parámetros superconductores como lo es la T_C de dicho superconductor sometido a altas presiones. Usando el procedimiento de mediciones a altas presiones de la sección 5.7 se obtuvieron los datos graficados en la Figura 6-7. En esta gráfica se puede observar el comportamiento de la susceptibilidad magnética a bajas temperaturas para 4 diferentes presiones y la referencia a 0 GPa. Alrededor de 3.7 K la susceptibilidad magnética comienza a mostrar valores negativos en las 5 curvas los cuales están relacionados con el diamagnetismo de la muestra. En el recuadro se presenta un acercamiento alrededor de la temperatura de transición, con el fin de apreciar mejor el cambio que produce la presión hidrostática sobre la temperatura crítica de la muestra. Se puede determinar que la presión ejercida sobre la muestra modifica la T_C , aumentos de la presión provocan aumentos en la T_C de manera monótona en este rango de presiones.

Para determinar la relación entre los aumentos de presión y los aumentos de temperatura de transición se graficó la T_C como función de la presión, ver Figura 6-8, un ajuste lineal de estos datos nos ayudó a encontrar la razón de cambio de la temperatura crítica, la cual nos dio como resultado que un aumento de 1 GPa corresponde a un aumento de 0.14 K en la temperatura crítica.

El cambio de la T_C con la presión de 0.14 K/GPa, es del mismo orden que se reportan en fases puras de α -Ti [50] 0.55 K/GPa y ω -Ti 0.07 K/GPa [54]. La comparación se hace con estas fases de titanio debido al alto contenido de este elemento en nuestra muestra. Sin embargo una comparación mas directa seria con estudios de superconductividad a alta presión de la fase β -Ti

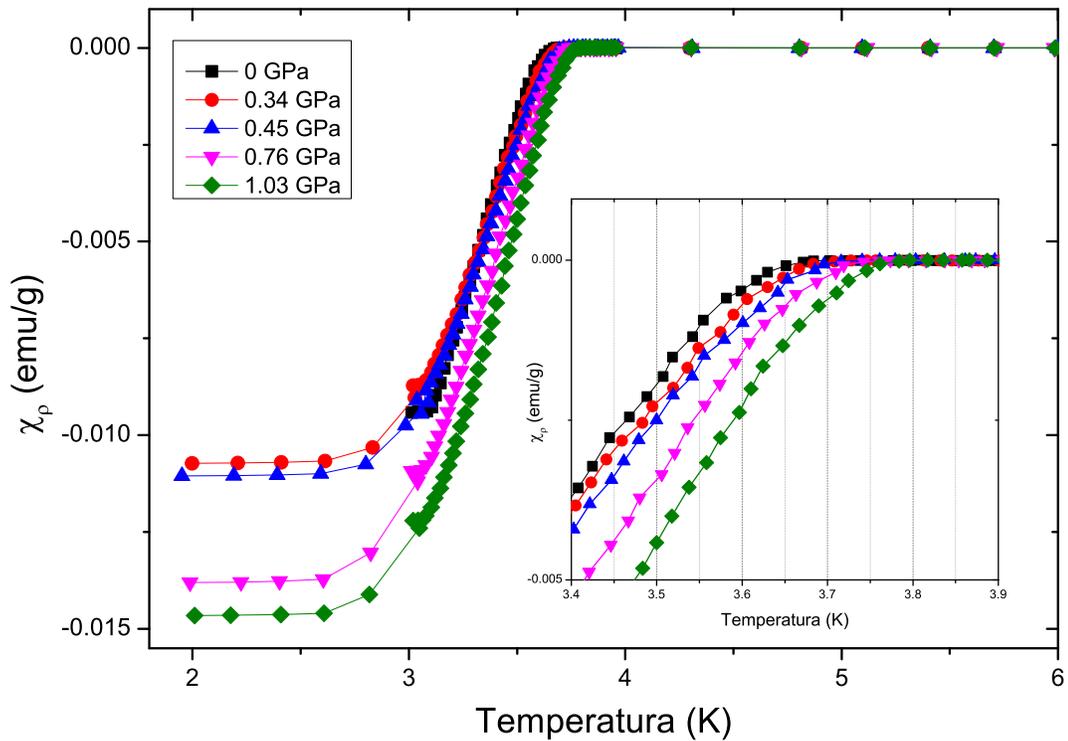


Figura 6-7: Comportamiento de la susceptibilidad magnética de $\text{Ti}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}$ a altas presiones, en el recuadro se aprecia el efecto de la presión sobre la temperatura crítica en las medidas ZFC hechas con un campo magnético de 10 Oe con diferentes valores de presión.

ya que comparten la misma estructura con la aleación $\text{Ti}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}$ pero debido a que es una fase inestable estos estudios no existen, existen cálculos teóricos de superconductividad en esta fase β haciendo una extrapolación de las propiedades de la aleación $\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x$ para $x=0$ [55, 56].

Este aumento en la temperatura crítica para las fases α y ω se ha explicado por una transferencia continua de carga de los electrones de la banda s a la banda electrónica d debido a la presión aplicada, particularmente en α -Ti, que tiene una estructura hexagonal compacta, este transporte tiene una tasa de 0.002 electrones/átomo GPa [54, 57]. Este mecanismo de transferencia de carga puede hacer que los electrones de la banda d tengan una mayor relevancia a la hora de formar los enlaces del material y puedan modificar la estructura cristalina y todas sus propiedades físicas y químicas. Esto hace que el titanio se parezca más a su vecino en la tabla periódica, el vanadio, el cual tiene una estructura bcc como la fase β -Ti y presenta supercon-

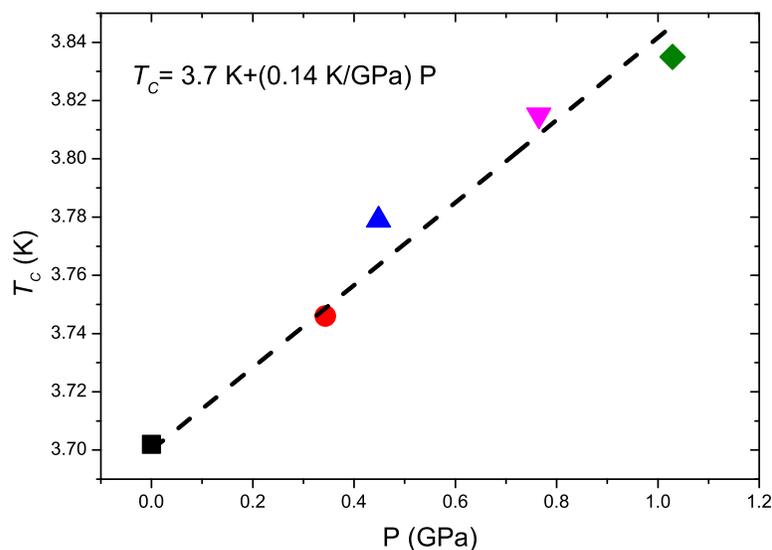


Figura 6-8: Gráfica del comportamiento de la temperatura crítica en función de la presión hidrostática, la pendiente del ajuste lineal nos relaciona el cambio de la T_C con el aumento de presión.

ductividad a temperaturas alrededor de 6 K, estudios de altas presiones en vanadio sugieren que se sigue presentando este fenómeno de transferencia electrónica $s \rightarrow d$ y aumenta la densidad electrónica $N(E_F)$ [58]. Por lo que esta idea del aumento de la densidad de estados electrónicos podría aplicarse para explicar el aumento que se observa en la T_C de la muestra $\text{Ti}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}$ a altas presiones.

6.1.2. $\text{Ti}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}$

En la muestra con la concentración $\text{Ti}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}$, que se añadió el distintivo M1 al final, su difractograma muestra un patrón de difracción con bastante ruido de fondo en la muestra (sobre todo para los primeros ángulos), ver Figura 6-23, sin embargo los picos más intensos que logran sobresalir de este ruido se pueden identificar comparando con la base de datos PDF4 [45] como la fase que corresponde con Ti_2Pd , esta fase pura no tiene reportes de que sea un material superconductor, acerca de esto se profundizará en la sección 6.1.3 que viene a continuación. Sin embargo podría coexistir la fase $Im\bar{3}m$, ya que alrededor de 65° hay presente una reflexión que no está asociada a Ti_2Pd y podría estar asociada a la reflexión (200) de la fase $Im\bar{3}m$. Además

por la cercanía de la reflexión máxima de la fase Ti_2Pd (46.54°) con la reflexión máxima de la fase $\text{Im}\bar{3}m$ (46.6°) podrían verse sobrepuestas las reflexiones en el difractograma.

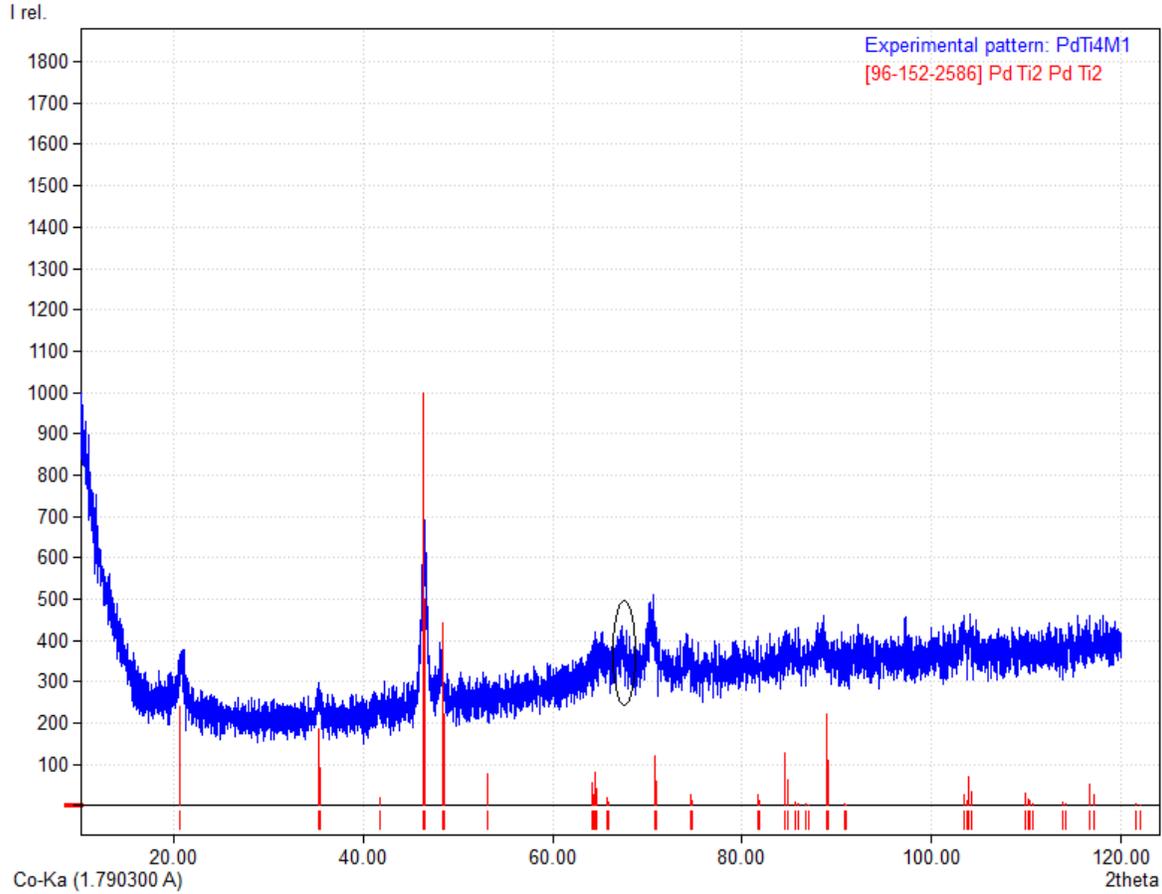


Figura 6-9: Patrón de difracción de rayos X de la muestra $\text{Ti}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}$ M1 en el cual se observa una fase que corresponde claramente a Ti_2Pd al compararla con la base de datos del programa Match!. Sin embargo una reflexión alrededor 65° encerrada en un círculo negro podría corresponder con la reflexión (200) de la fase $\text{Im}\bar{3}m$ asociada a $\text{Ti}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}$

Sin embargo cuando se midió $\chi_\rho(T)$ a bajas temperaturas en la muestra $\text{Ti}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}$ M1 se observa una transición superconductor a alrededor de 3.59 K, ver Figura 6-23. Para corroborar este comportamiento se sintetizó una segunda muestra, $\text{Ti}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}$ M2, la cual su patrón de difracción de rayos X muestra la presencia de la fase Ti_2Pd . Al medir $\chi_\rho(T)$ se vuelve a encontrar una transición superconductor a 3.58 K, ver la Figura 6-11. La diferencia de 0.01 K se debe a pequeñas variaciones de la temperatura, cuando el equipo estabiliza la temperatura para hacer la medición se considera que es estable si las variaciones son menores a 0.05 K, pero la

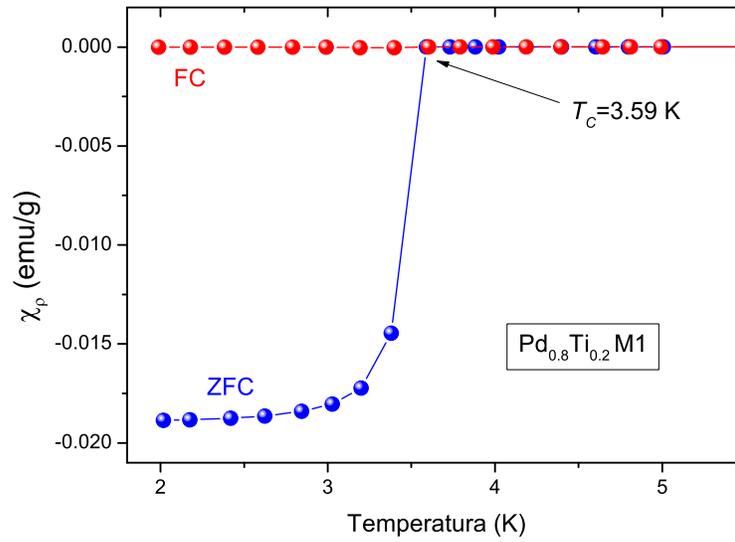


Figura 6-10: Comportamiento de la susceptibilidad magnética a bajas temperaturas de la muestra $\text{Ti}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}$ M1 , en la gráfica se puede apreciar una transición superconductor a alrededor de los 3.59 K. La medida fue hecha con un campo magnético aplicado de 10 Oe en los modos ZFC y FC.

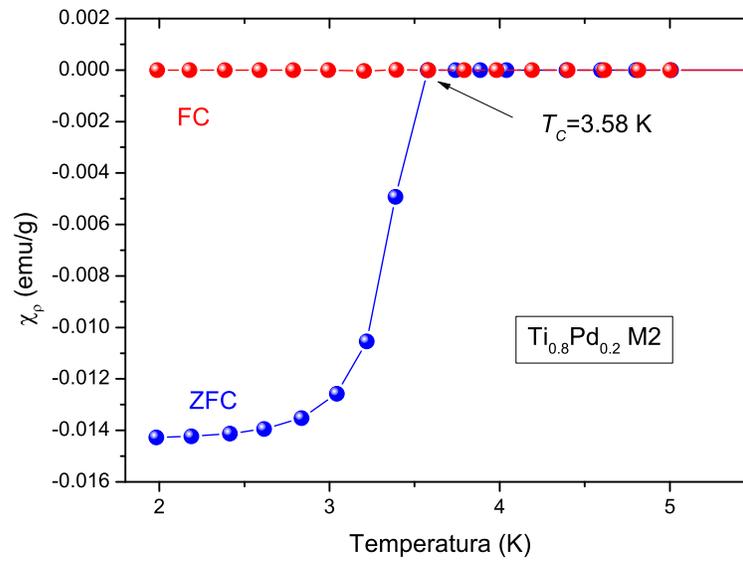


Figura 6-11: Comportamiento de la susceptibilidad magnética a bajas temperaturas de la muestra $\text{Ti}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}$ M2, en la gráfica se puede apreciar una transición superconductor a alrededor de los 3.58 K. La medida fue hecha con un campo magnético aplicado de 10 Oe en los modos ZFC y FC.

temperatura al momento de hacer la medida se registra con esta ligera variación, por lo que nos quedaremos con la mas baja para esta aleación que es de 3.58 K. La fase Ti_2Pd se ha encontrado presente en aleaciones superconductoras mas otras fases de Pd y α -Ti [32]. De estas 3 fases solo la de α -Ti es superconductor por debajo de 0.39 K que no corresponde con la temperatura de transición que presentan las muestras de $Ti_{0.8}Pd_{0.2}$. Por lo que la presencia de superconductividad a temperatura alrededor de 3.5K en estas muestras puede tomarse como una confirmación de la presencia de la fase $Im\bar{3}m$ asociada a la concentración $Ti_{0.8}Pd_{0.2}$ [21].

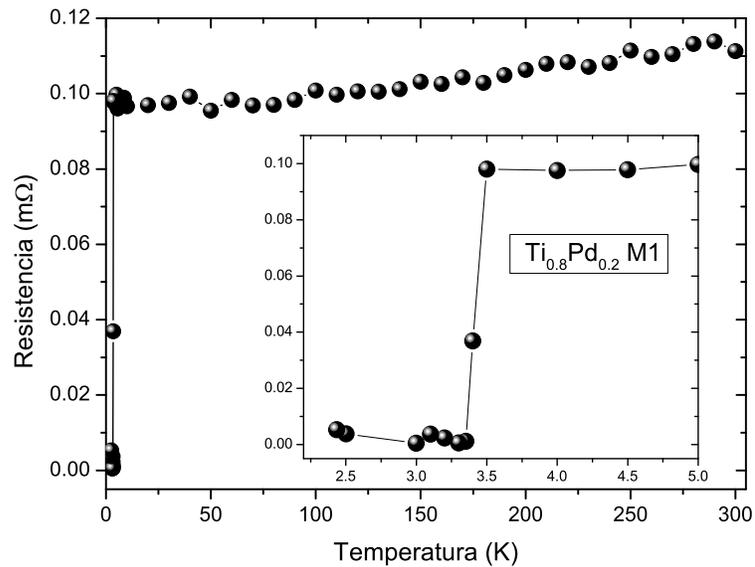


Figura 6-12: Comportamiento de la resistencia eléctrica sin campo magnético aplicado de la muestra $Ti_{0.8}Pd_{0.2}$ M1. En el recuadro se observa el comportamiento a bajas temperaturas donde se observa que la transición al estado superconductor comienza alrededor de 3.5 K.

Estos valores para las temperaturas críticas se compararon con los obtenidos al medir $R(T)$ en ambas muestras. Las Figuras 6-25 y 6-13 presentan el comportamiento de la resistencia en un rango de 2-300 K para ambas muestras, a bajas temperaturas se puede determinar que la transición al estado superconductor comienza en 3.5 K en ambos casos. Los factores RRR calculados para ambas muestras son 1.17 para M1 y 1.23 para M2, si bien son mayores que el calculado para $Ti_{0.85}Pd_{0.15}$ aun son valores bajos y se considera que las muestras presentan un gran numero de defectos por vacancias e impurezas. Los valores obtenidos de T_C son mas

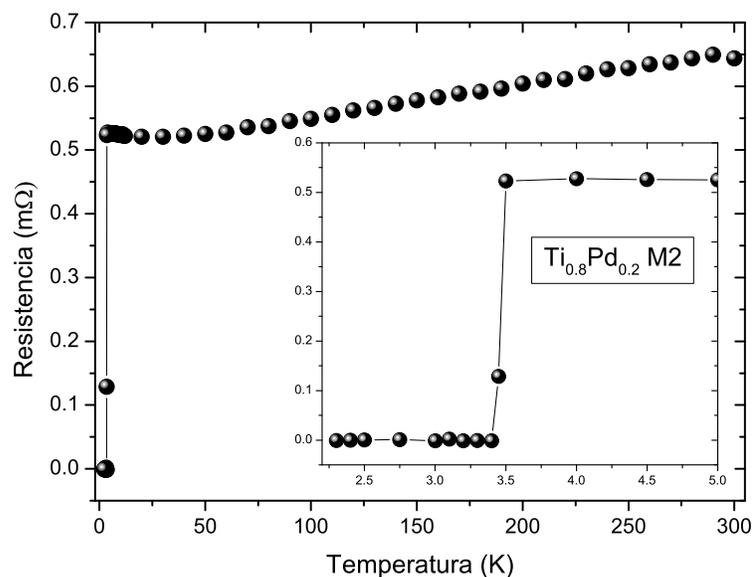


Figura 6-13: Comportamiento de la resistencia eléctrica sin campo magnético aplicado de la muestra $\text{Ti}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}$ M2. En el recuadro se observa el comportamiento a bajas temperaturas donde se observa que la transición al estado superconductor comienza alrededor de 3.5 K.

bajos que los obtenidos con criterios similares en las curvas de susceptibilidad magnética. Esta diferencia de 0.08 K es considerable ya que sobrepasa el valor de la variación en la temperatura que el equipo considera como estable de 0.05 K. El tamaño del paso entre temperaturas tomado para $\chi_\rho(T)$ es de 0.2 K y para $R(T)$ fue menor de 0.1 K, con esta consideración las medidas son consistentes tomando como el error la mitad de esta separación entre puntos experimentales 3.58 ± 0.1 K para magnetización y 3.5 ± 0.05 para resistencia, pero se considerará mas aproximado al valor obtenido con medidas de resistencia eléctrica de 3.5 K que se aproxima a los valores reportados en aleaciones en bulto con la misma concentración [32].

El comportamiento del calor específico se midió a bajas temperaturas para ambas muestras. Estas gráficas pueden ayudar a determinar mejor el valor de T_C ya que el tamaño de paso se hace de 0.1 en 0.1 K y además la temperatura de transición se toma como el promedio del valor donde empieza la discontinuidad y el máximo de la discontinuidad. La Figura 6-26 muestra el comienzo de la discontinuidad de C_p alrededor de 3.67 K para $\text{Ti}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}$ M1, pero la temperatura de transición se tomó a la mitad de esta subida en el valor de C_p , y entonces $T_C =$

3.52 K muy parecida al valor obtenido por $R(T)$. Para la muestra $\text{Ti}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}$ M2 en la Figura 6-15 se ve el comienzo de la discontinuidad es a una temperatura mayor de 3.89 K lo que hace que la temperatura intermedia de la subida de la discontinuidad también es mayor, y entonces $T_C=3.59$ K para M2. Este valor mas alto de la temperatura crítica es afectado de la menor definición en el pico de la transición superconductor ya que como se menciono pareciera que la discontinuidad comienza a una temperatura mayor pero si observamos bien la Figura 6-15 a temperaturas mayores de donde se definió el comienzo de la transición los puntos experimentales forman una especie de ondulaciones. Esto puede deberse a un defecto en el contacto térmico entre la muestra y la placa del portamuestras para medir calor específico.

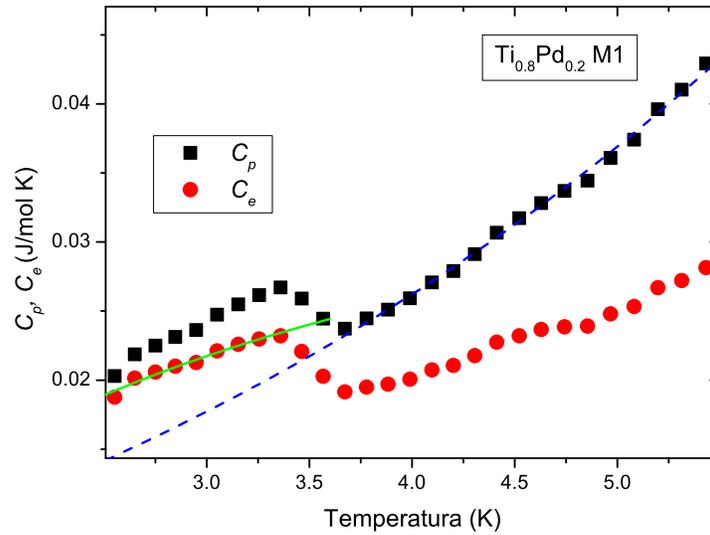


Figura 6-14: Gráfica del comportamiento a bajas temperaturas de C_p y C_e para $\text{Ti}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}$ M1 con un campo aplicado de 0 Oe. C_p por encima de la transición superconductor se ajusto a un polinomio de la forma $C_p = \gamma T + \beta T^3$ para poder determinar los parámetros γ y β (línea discontinua azul). Para obtener la energía de la brecha prohibida superconductor, C_e se ajustó con la función $C_e = Ae^{(-\Delta/k_B T)}$ por debajo de 3.3 K (línea verde).

Se hizo un tratamiento similar al que se le hizo a la gráfica de $C_p(T)$ de la muestra $\text{Ti}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}$ en la sección anterior para determinar los coeficientes γ , β , Δ , λ_{e-p} y $N(E_F)$ de ambas muestras. Los valores de los coeficientes γ y β fueron 5.08 mJ/(mol K²) y 0.092 mJ/(mol K⁴) para M1, 3.4 mJ/(mol K²) y 0.012 mJ/(mol K⁴) para M2. Y un tamaño de brecha superconductor $\Delta=0.18$ y 0.11 meV respectivamente.

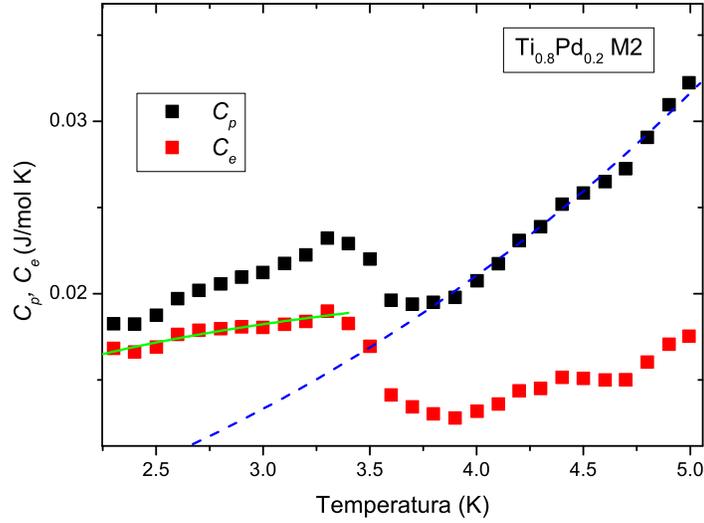


Figura 6-15: Gráfica del comportamiento a bajas temperaturas de C_p y C_e para $\text{Ti}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}$ M2 con un campo aplicado de 0 Oe. C_p por encima de la transición superconductor se ajusto a un polinomio de la forma $C_p = \gamma T + \beta T^3$ para poder determinar los parámetros γ y β (linea discontinua azul). Para obtener la energía de la brecha prohibida superconductor, C_e se ajustó con la función $C_e = A e^{(-\Delta/k_B T)}$ por debajo de 3.3 K (linea verde).

El valor de θ_D calculado es 276.3 K y 254.4 K para M1 y M2 respectivamente. Estos valores se usaron junto con $\mu^* = 0.1$ para calcular $\lambda_{e-ph} = 0.53$ para M1 y $\lambda_{e-ph} = 0.55$ para M2. Sabiendo el valor de la constante de acoplamiento electrón-fonón se determinó una densidad de estados electrónicos $N(E_F) = 0.70$ estados/eV átomo y $N(E_F) = 0.46$ estados/eV átomo para M1 y M2 respectivamente. Estos parámetros están recopilados en la Tabla 6-2 y se compararan con los valores obtenidos en trabajos anteriores [31, 33].

A la muestra $\text{Ti}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}$ M2 se le realizó un proceso de hidrogenación de 48 horas a 250 psi de presión de hidrógeno. Minutos después de salir del reactor se midió $\chi_\rho(T)$ para poder determinar si la aleación absorbió hidrógeno en su estructura con cambios en su comportamiento magnético. Estos cambios fueron evidentes como se observa en las Figuras 6-16 y 6-17.

La temperatura de transición se esperaba alrededor de los 3.54 K por que ya se tenia la referencia de las medidas anteriores al proceso de hidrogenación, por eso se hizo un barrido mas a detalle de los valores de $\chi_\rho(T)$ alrededor de esta temperatura. Pero no se observa una

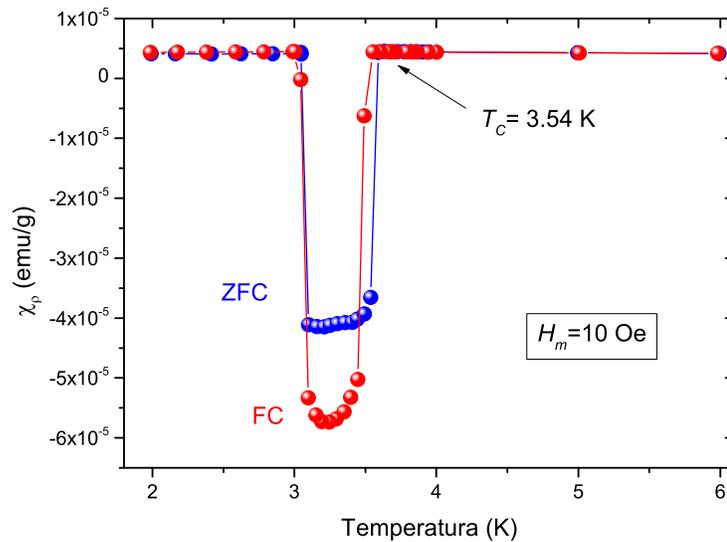


Figura 6-16: Comportamiento de la susceptibilidad magnética a bajas temperaturas de la muestra $\text{Ti}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}$ M2 después de un proceso de hidrogenación, en la gráfica se puede apreciar una transición superconductora alrededor de los 3.54 K. La medida fue hecha con un campo magnético aplicado de 10 Oe en los modos ZFC y FC.

modificación de este valor, sin embargo el intervalo de valores para la susceptibilidad disminuyó en 3 ordenes de magnitud y se invirtió la relación de las medidas ZFC y FC con respecto a la medida sin hidrogenación. Además por debajo de 3 K la susceptibilidad vuelve a tomar valores positivos en ambos modos de medición, este tipo de comportamiento hace pensar en la posibilidad de un comportamiento de superconductividad reentrante ya que después de que el material entra al estado superconductor a cierta temperatura, si se baja mas la temperatura sale del estado superconductor debido a la coexistencia de ferromagnetismo que toma mayor relevancia y el material sale del estado superconductor. Esta posible contribución ferromagnética podría atribuirse a impurezas de hierro presente en el Pd que se utilizo para la síntesis de las muestras como se ha observado que estan presentes en las muestras de Pd “puro” [18]. Sin embargo la superconductividad reentrante no considera la posibilidad de que los valores de ZFC sean menores que los de FC. Ya que en la superconductividad el modo ZFC siempre es menor que FC, ya que el enfriamiento sin campo hace que algunas regiones normales si están rodeadas por material superconductor aparenten ser diamagneticas y la señal negativa sea mas

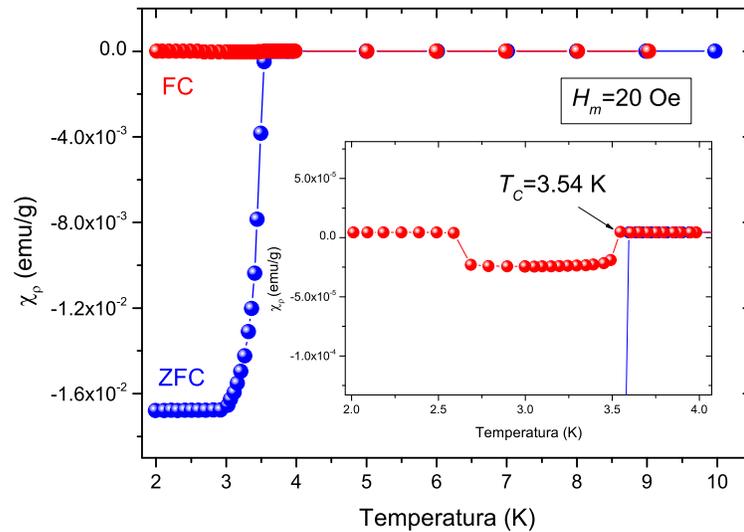


Figura 6-17: Comportamiento de la susceptibilidad magnética a bajas temperaturas de la muestra $\text{Ti}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}$ M2 después de un proceso de hidrogenación, en la gráfica se puede apreciar una transición superconductora alrededor de los 3.54 K. La medida fue hecha con un campo magnético aplicado de 20 Oe en los modos ZFC y FC, el recuadro muestra una ampliación de las medidas ZFC cerca de la temperatura de transición.

fuerte, esto se evita que pase en el modo FC. Además que este comportamiento no se vio en la muestra sin hidrogenación por lo que falta encontrar el papel que jugaría el hidrógeno en este posible comportamiento de superconductividad reentrante y que explique de que manera refuerza el ferromagnetismo de la muestra que saca al material del estado superconductor y al mismo tiempo hace que la fracción Meissner sea mayor que la del blindaje de la muestra.

Para la medida de $\chi_p(T)$ con un campo magnético de 20 Oe se recupera la relación de que los valores de ZFC son menores comparados con los valores de FC por debajo de T_C . Pero se sigue observando un retorno a valores positivos de χ_p ahora por debajo de 2.6 K en el modo FC. La magnitud máxima de valores negativos en el modo FC parece que se disminuyó a la mitad pero conservó el orden de magnitud de 1×10^{-5} . Por lo que parece que variaciones en el campo magnético producen cambios más evidentes en las medidas ZFC que las de FC. Para confirmar esto se realizó una medida de $M(H_m)$ a una temperatura de 2 K haciendo un enfriamiento sin campo magnético al principio del ciclo, ver Figura 6-18.

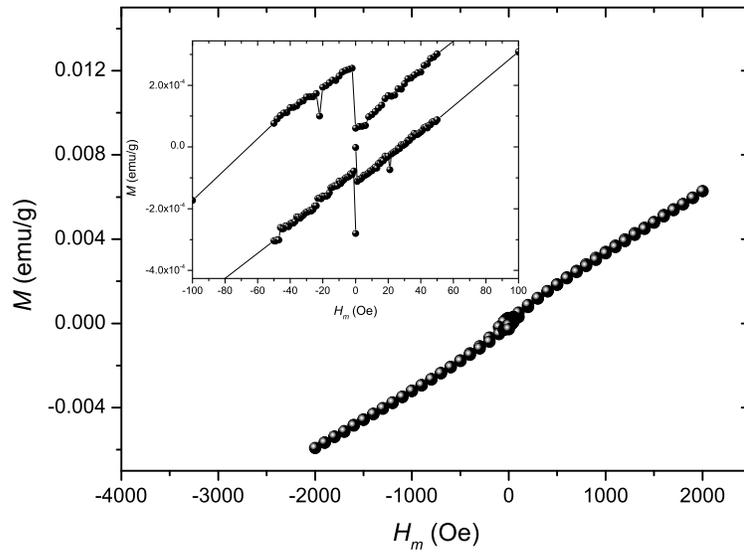


Figura 6-18: Comportamiento de la magnetización de la muestra $\text{Ti}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}\text{M2}$ a una temperatura de 2 K después de un proceso de hidrogenación, en el recuadro se observa una ampliación de la región cercana a 0 Oe.

El comportamiento de la magnetización en la primera parte del ciclo de histéresis del inicio en 0 Oe hasta cerca de 50 Oe, es del que se encontraría en un material superconductor como las gráficas de la Figura 6-4, con valores negativos que cruzan el cero cuando se alcanza su campo crítico superior, este parece ser muy pequeño de apenas 28 Oe, lo cual es muy bajo para un superconductor de tipo II que suelen ser las aleaciones. Esto refuerza la idea de que en la muestra se encuentra una cierta cantidad de material ferromagnético que destruye el estado superconductor del material antes de lo esperado. También se esperaba que el valor de la magnetización a 20 Oe fuera mucho menor (ya que es negativo su valor de χ_ρ a 2 K) que la medida en 10 Oe (que es positiva a 2 K) para recuperar los valores obtenidos para ZFC en las gráficas de las Figuras 6-16 y 6-17 a 2 K sin embargo esto no ocurrió. Esta incongruencia entre las gráficas de $\chi_\rho(T)$ de la Figuras 6-16 y 6-17 con la gráfica de $M(H_m)$ de la Figura 6-18, podría deberse a que en el proceso de hacer las mediciones la cantidad de hidrógeno dentro de la muestra se vaya modificando por el proceso de desabsorción del gas.

6.1.3. $\text{Ti}_{0.75}\text{Pd}_{0.25}$

En la primer muestra con la concentración $\text{Ti}_{0.75}\text{Pd}_{0.25}$ M1 su difractograma muestra un patrón de difracción con picos de reflexiones bastante bien definidos, ver Figura 6-19. Estas reflexiones se pueden identificar comparando con la base de datos PDF4 [45] como una mezcla principalmente de dos fases, las que corresponde con la fase Ti_2Pd y otra fase pura de Ti, como ya se mencionó la única fase con reportes de que es un material superconductor es el Ti por debajo de 0.39 K. Esta mezcla de fases ya se ha encontrado en aleaciones superconductoras de Pd-Ti [32] como ya se mencionó en la sección anterior.

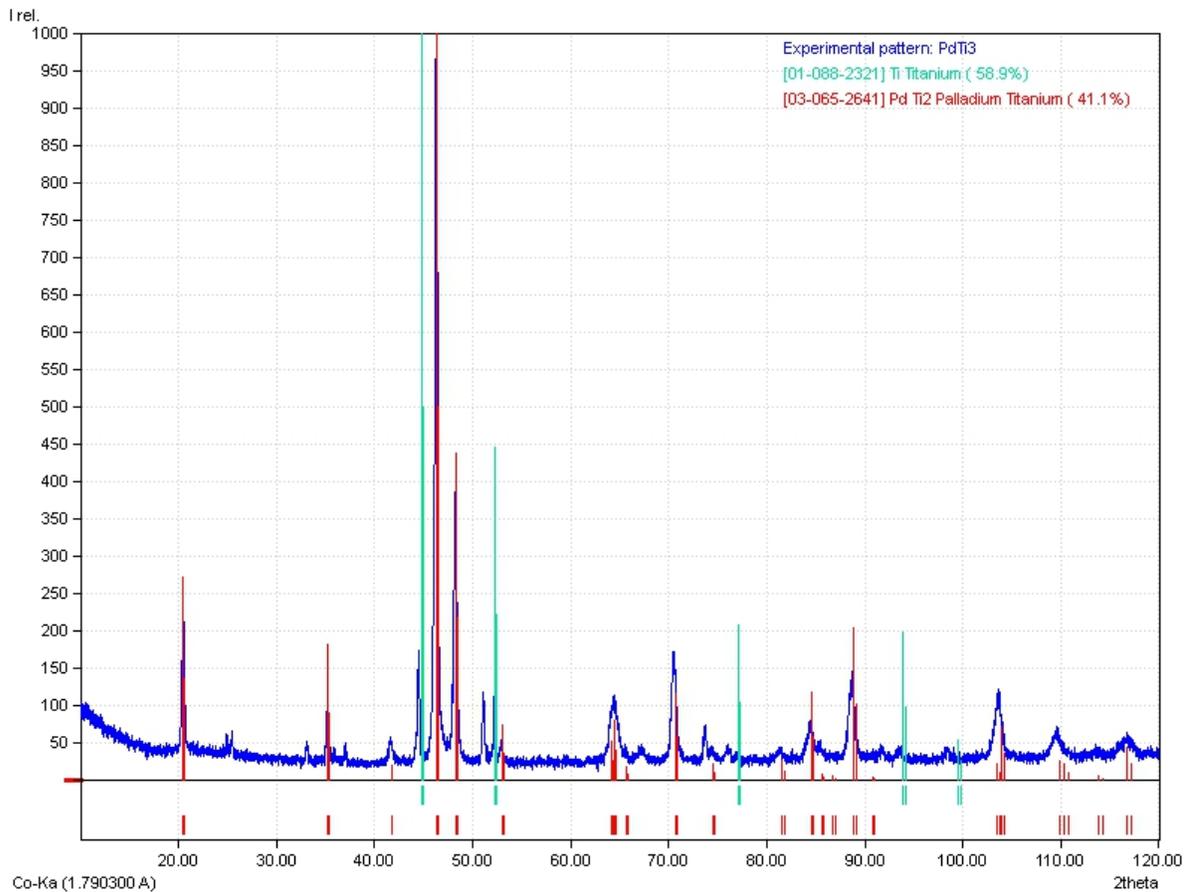


Figura 6-19: Patrón de difracción de rayos X de la aleación $\text{Ti}_{0.75}\text{Pd}_{0.25}$ M1 en el cual se observa una segregación de Ti, la fase Ti_2Pd y otras fases no identificadas.

Al medir $\chi_\rho(T)$ a bajas temperaturas en la muestra $\text{Ti}_{0.75}\text{Pd}_{0.25}$ se observa una transición superconductoras alrededor de 3.58 K, ver Figura 6-20.

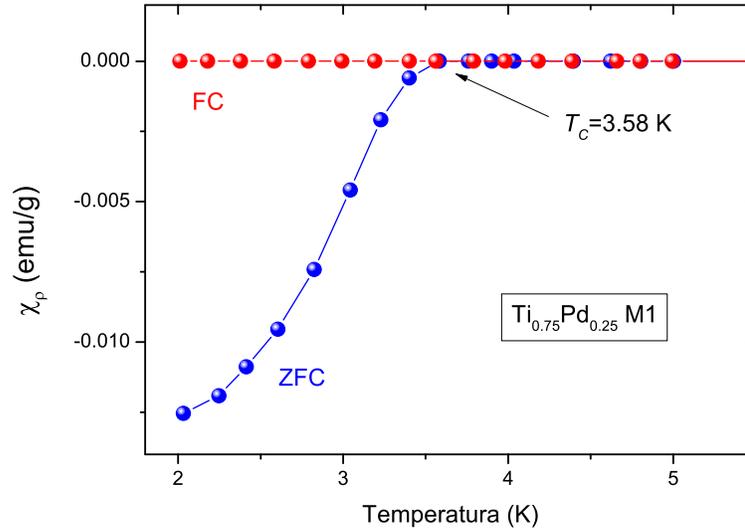


Figura 6-20: Comportamiento de la susceptibilidad magnética a bajas temperaturas de la muestra $\text{Ti}_{0.75}\text{Pd}_{0.25}$ M1, en la gráfica se puede apreciar una transición superconductora alrededor de los 3.58 K. La medida fue hecha con un campo magnético aplicado de 10 Oe en los modos ZFC y FC.

Para comprobar la transición superconductora de esta muestra se realizó una medida de resistencia en función de la temperatura (Figura 6-21). En esta gráfica se observa una caída abrupta del valor de la resistencia que comienza en 3.5 K. Este valor no coincide con el comienzo de la transición determinado de la susceptibilidad magnética. Pero al tener mayor incertidumbre en esta medida por el tamaño del paso escogido ($dT=0.2$ K) se tomara como mas aproximado el valor obtenido por resistencia de 3.5 K como T_C . Que corresponde con los reportes de aleaciones con la misma concentración en bulto [32].

El comportamiento de $C_p(T)$ se midió para la muestra $\text{Ti}_{0.75}\text{Pd}_{0.25}$ a bajas temperaturas, la Figura 6-22 muestra el comienzo de la discontinuidad de C_p alrededor de 3.66 K que fue reportada anteriormente como temperatura de transición [33]. Pero en este trabajo la temperatura de transición se tomó a la mitad de esta subida en el valor de C_p , y entonces $T_C=3.55$ K muy parecida al valor obtenido con las medidas de $R(T)$. Se hace un tratamiento similar al que se le hizo a la gráfica de $C_p(T)$ de la muestra $\text{Ti}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}$ en la sección 6.1.1 para determinar los coeficientes γ , β , 2Δ y $N(E_F)$. Los valores de los coeficientes γ y β fueron 4.38 mJ/(mol K²)

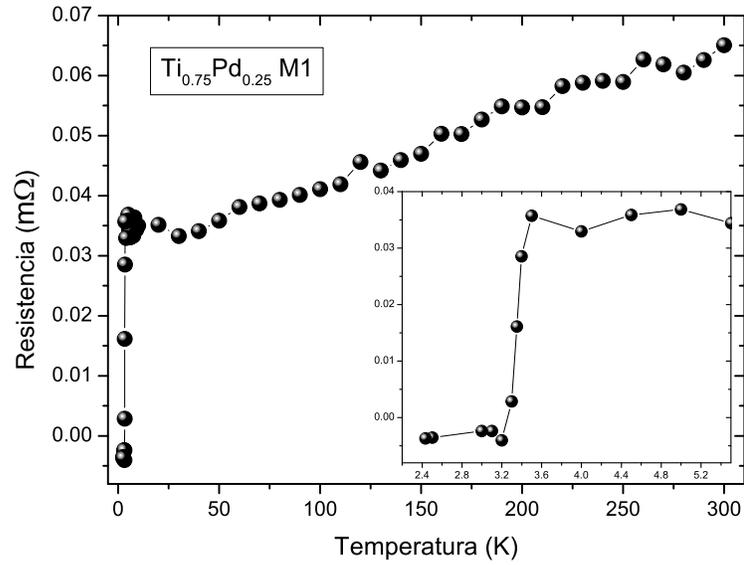


Figura 6-21: Comportamiento de la resistencia eléctrica como función de la temperatura de la muestra $\text{Ti}_{0.75}\text{Pd}_{0.25}$ M1. Se puede determinar un comienzo de la transición al estado superconductor alrededor de 3.5 K.

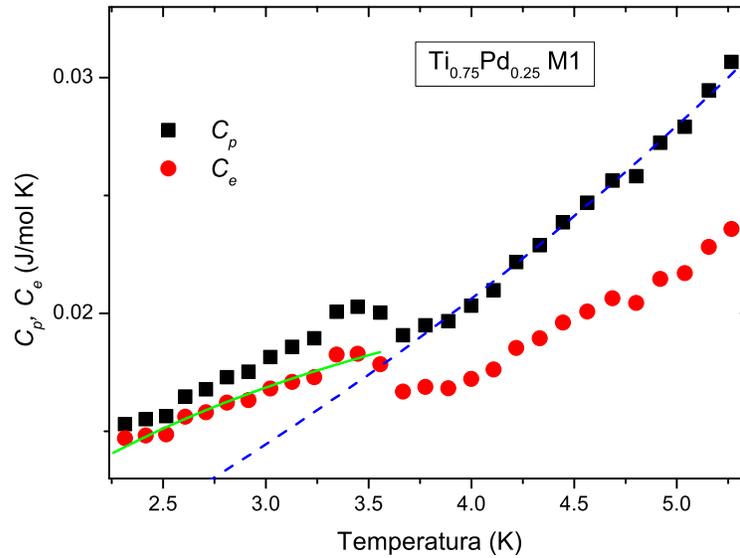


Figura 6-22: Gráfica del comportamiento a bajas temperaturas de C_p y C_e para $\text{Ti}_{0.75}\text{Pd}_{0.25}$ M1 con un campo aplicado de 0 Oe. C_p por encima de la transición superconductor se ajusto a un polinomio de la forma $C_p = \gamma T + \beta T^3$ para poder determinar los parámetros γ y β (línea discontinua azul). Para obtener la energía de la brecha prohibida superconductor, C_e se ajustó con la función $C_e = Ae^{(-\Delta/k_B T)}$ por debajo de 3 K (línea verde).

0.048 mJ/(mol K⁴) respectivamente. Y un tamaño de brecha superconductor $\Delta=0.14$ meV.

El valor de θ_D calculado es 342.2 K. Este valor se uso junto con $\mu^*=0.1$ para calcular $\lambda_{e-ph}=0.5$. Sabiendo el valor de la constante de acoplamiento electrón-fonón se determinó una densidad de estados electrónicos $N(E_F)=0.62$ estados/eV átomo.

Una segunda muestra con esta concentración Ti_{0.75}Pd_{0.25} M2 muestra una transición superconductor mas clara tanto en las gráficas de $\chi_\rho(T)$ y $R(T)$ como se puede observar en las Figuras 6-23 y 6-24.

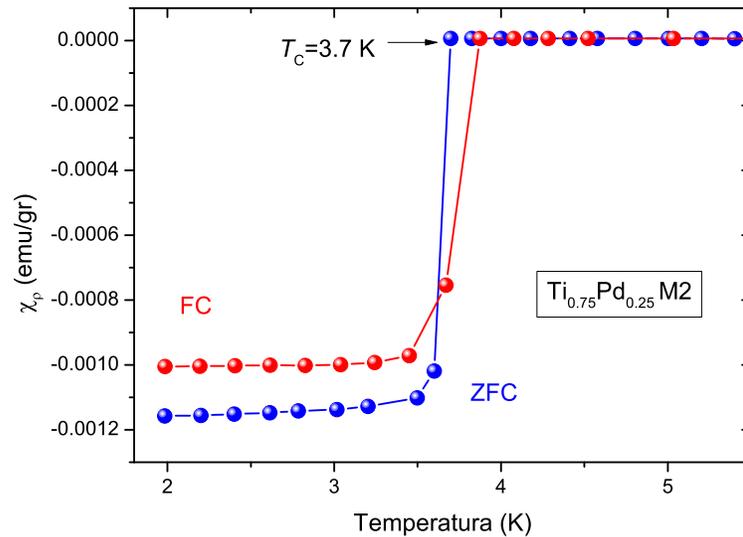


Figura 6-23: Comportamiento de la susceptibilidad magnética a bajas temperaturas de la muestra Ti_{0.75}Pd_{0.25} M2, en la gráfica se puede apreciar una transición superconductor alrededor de los 3.7 K. La medida fue hecha con un campo magnético aplicado de 10 Oe en los modos ZFC y FC.

Ademas esta segunda muestra presenta un difractograma de rayos X con menor ruido de fondo pero con una menor cantidad de picos, estos picos permitieron identificarla con la fase cristalina Ti₂Pd al compararlo con la referencia 03-065-8327 de la base de datos PDF4 (ICDD)[45] con el programa Match!. Para hacer el refinamiento Rietveld de este patrón de difracción se tomaron de inicio los parametros de red, el grupo espacial (I4/mmm) y las posiciones atómicas de la referencia. El refinamiento se hizo con el software GSAS-II [48], dando como resultado la linea roja presentada en la Figura 6-25. Los parámetros asociados al refina-

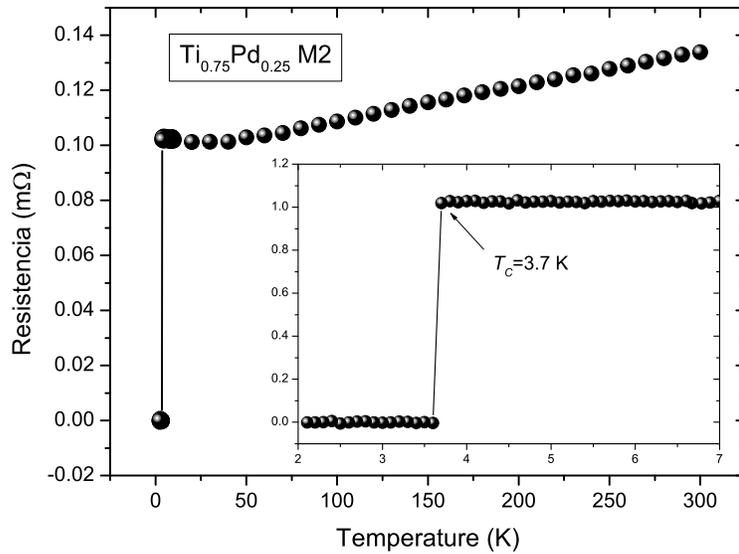


Figura 6-24: Comportamiento de la resistencia eléctrica como función de la temperatura de la muestra $\text{Ti}_{0.75}\text{Pd}_{0.25}$ M2. Se puede determinar un comienzo de la transición al estado superconductor alrededor de 3.7 K.

miento $GOF = 1.653$ y $R_{WP} = 6.98\%$ garantizan la validez del cálculo. Los parametros de red calculados son $a = b = 3.12 \text{ \AA}$ y $c = 10.01 \text{ \AA}$ y una densidad del material de 6993.8 kg/m^3 que fue utilizada para determinar las susceptibilidad por unidad de volumen a altas presiones.

La información obtenida con el análisis de rayos X se comparo con el obtenido mediante microscopia electrónica. Para lograr ver la microestructura de la muestra se realizó un pulido espejo un una cara plana. Con un aumento de 15000 veces se logran distinguir 2 tipos de microestructuras, las de mayor concentración son estructuras alargadas con forma irregular de alrededor de $1 \mu\text{m}$ y otras en menor concentración con forma de roseta como se puede observar en la Figura 6-26 (a). Con una amplificación menor, de 2500 veces, se distingue una diferencia de tonalidades que nos indica que hay segregación de fases en la muestra $\text{Ti}_{0.75}\text{Pd}_{0.25}$ M2, ver Figura 6-26 (b). Esta presencia de diferentes fases no es detectada por el análisis de rayos X lo que indicaría que las fase mas oscura esta presente en una concentración muy pequeña y en regiones muy localizadas.

Para darnos una idea de la composición de las fases presentes en la muestra M2 se realizó un

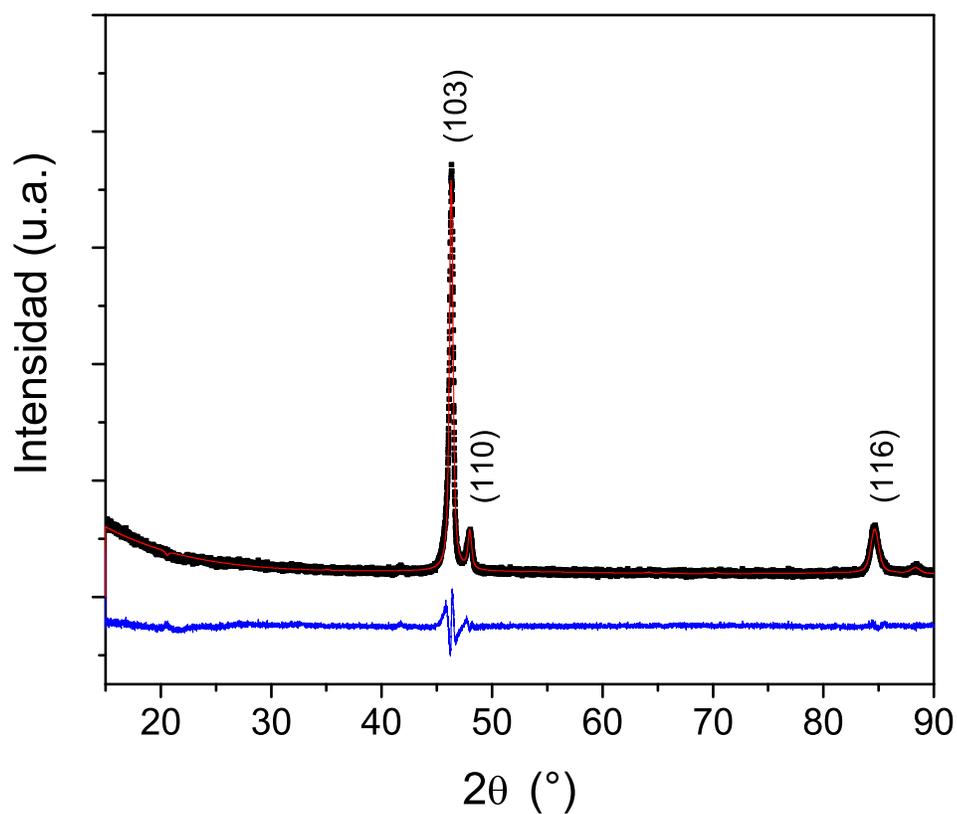


Figura 6-25: El patrón de difracción de rayos X experimental de $\text{Ti}_{0.75}\text{Pd}_{0.25}$ M2 son los puntos negros de la gráfica. El patrón calculado por medio del refinamiento Rietveld se muestra como la línea roja que está sobrepuesta en el patrón experimental. Los planos de reflexión concuerdan con los de Ti_2Pd . Por último se muestra la diferencia entre el patrón calculado y el experimental como una línea azul.

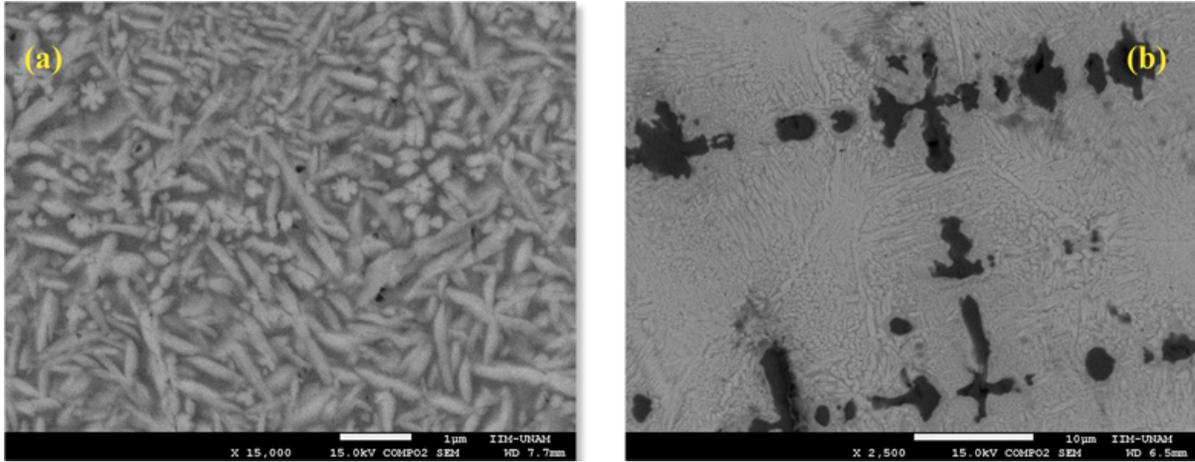


Figura 6-26: (a) Microestructura de la muestra $Ti_{0.75}Pd_{0.25}$ M2, en donde se aprecia la formación de dos tipos de estructuras: unas alargadas de forma irregular y otras en menor concentración y tamaño en forma de roseta. (b) Segregación de fases de la muestra $Ti_{0.75}Pd_{0.25}$ M2. Ambas imágenes se generaron con la combinación de electrones retrodispersados y electrones secundarios

análisis EDS. Este nos muestra que en la región mas clara hay presencia de ambos materiales (Pd y Ti) con una distribución bastante homogénea como se puede ver en las Figuras 6-27 (a)-(C). Por otra parte en la fase que se asocia con las regiones mas oscuras se determinó la presencia de ambos elementos químicos pero con una mayor concentración de titanio como se aprecia en la Figuras 6-27(d)-(f). Esta fase que se encuentra en menor proporción podría ser la responsable de la superconductividad en esta muestra, ya que la temperatura critica (3.7 K) que se determino para $Ti_{0.75}Pd_{0.25}$ M2 es la misma que se determino para la muestra con mas alta concentración de titanio $Ti_{0.85}Pd_{0.15}$. Esta formación de fases con concentración mayor de titanio al parecer no se da si se hacen muestras con la estequiometría Ti_2Pd . Se fabricaron un par de muestra y ninguna de ellas mostró una transición de fase asociada a superconductividad o magnetismo en medidas de $\chi_p(T)$ para un intervalo corto de temperaturas, ver Figura 6-28. Lo que refuerza la idea de que la superconductividad en este tipo de muestras esta asociada a fases con mayor concentración de titanio que Ti_2Pd , aunque en la mayoría de los casos esta fase es la que aparece en mayor proporción y hace que la fase causante de la superconductividad no se detecte en el análisis de rayos X. A excepción de la muestra con mayor concentración $Ti_{0.85}Pd_{0.15}$ que no muestra presencia de Ti_2Pd .

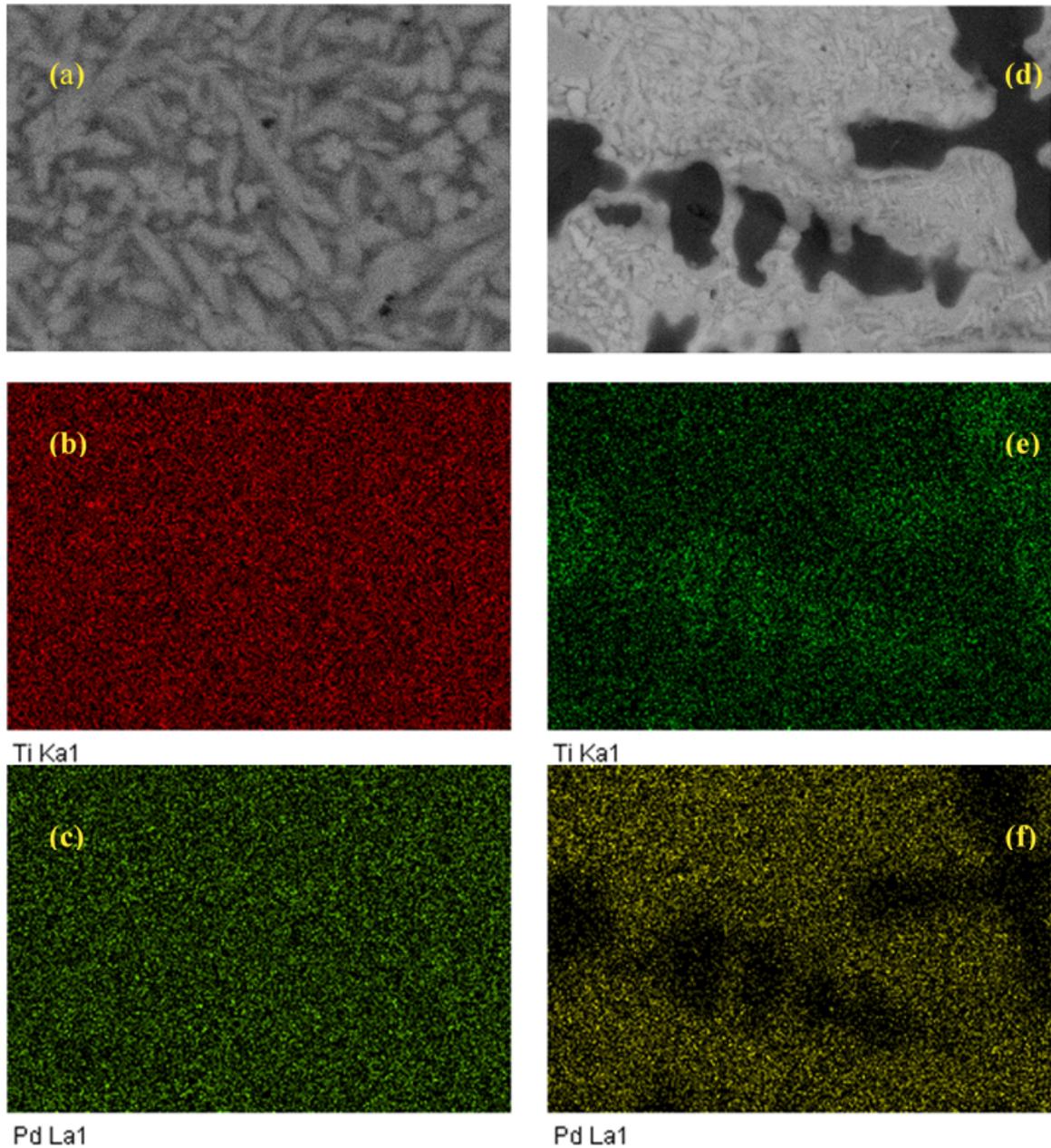


Figura 6-27: Analisis de composición de la muestra $Ti_{0.75}Pd_{0.25}$ M2. (a) Microestructura de la muestra M2. (b) Presencia de titanio en la microestructura. (c) Presencia de paladio en la microestructura. (d) Región con presencia de fases segregadas. (e) Presencia de Ti en la región de fases segregadas, se muestra una mayor densidad de puntos en la zona mas oscura de la muestra lo que indica mayor presencia de titanio. (f) Presencia de Pd en la región de fases segregadas, se muestran zonas mas oscuras en donde hay una menor presencia de paladio.

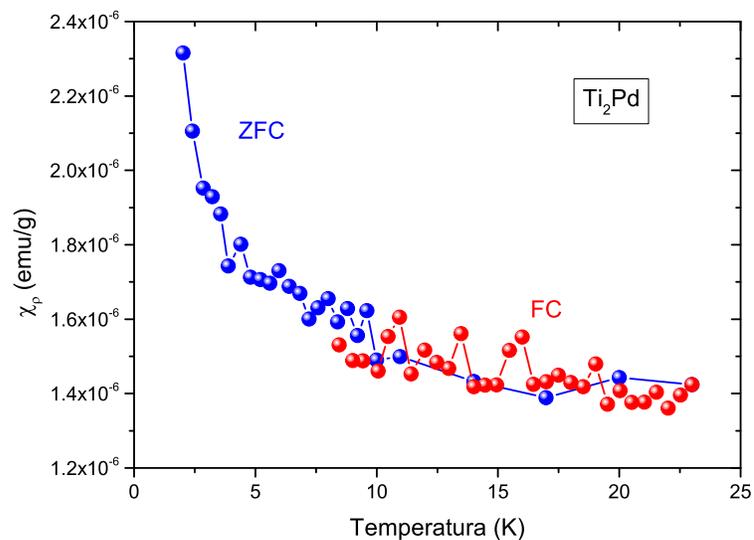


Figura 6-28: Gráfica del comportamiento de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura de una de las muestras de Ti_2Pd , la medida se realizó con un campo magnético aplicado de 50 Oe en los modos ZFC y FC.

Comportamiento de la T_C a Altas Presiones

Por la claridad de la transición superconductor la muestra fue candidata para hacer medidas de susceptibilidad magnética a altas presiones. En este caso se observa una disminución en la temperatura de transición con el aumento de la presión, ver Figura 6-29. Esta disminución de la T_C con el aumento de la presión es el comportamiento típico en un superconductor. El aumento de presión aumenta la frecuencia promedio de las vibraciones de la red $\langle\omega\rangle$ sin embargo la disminución considerable del potencial de apareamiento V dificulta el acoplamiento electrón-fonón [59]. Estos cambios generados por el aumento de la presión dan como resultado una disminución de la T_C si consideramos la ecuación 2-12 propuesta por BCS.

El cambio del valor de la temperatura de transición como función de la presión se determinó haciendo un ajuste lineal de los datos presentados en la Figura 6-30, el cual dio como resultado que la T_C disminuye 0.86 K cuando se aumenta en 1 GPa la presión.

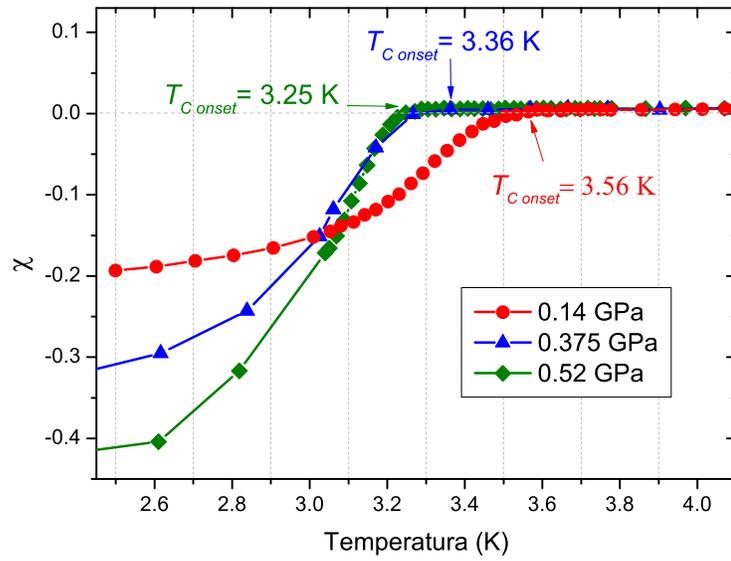


Figura 6-29: Comportamiento de la susceptibilidad magnética de $\text{Ti}_{0.75}\text{Pd}_{0.25}$ M2 a altas presiones, las medidas se realizaron con un campo de 10 Oe en el modo ZFC para 3 presiones diferentes.

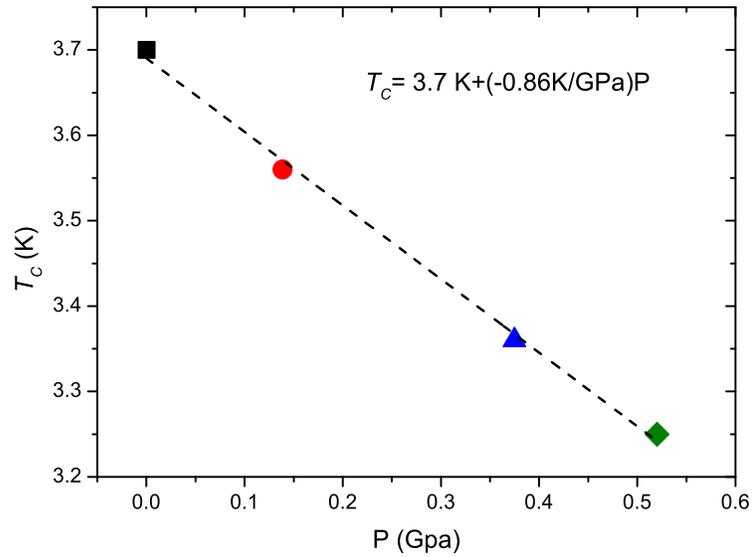


Figura 6-30: Gráfica del comportamiento de la temperatura crítica en función de la presión hidrostática, la pendiente del ajuste lineal nos relaciona el cambio de la T_C con el aumento de presión.

6.1.4. Parámetros del estado normal y superconductor de las aleaciones Ti-Pd

En la Tabla 6-2 podemos ver una variedad de parámetros del estado normal y superconductor de las diferentes aleaciones de Pd-Ti que se han estudiado en este trabajo y de reportes anteriores [31, 33]. De esta tabla no se puede encontrar una relación directa entre la T_C y alguno de los otros parámetros como λ_{e-ph} o $N(E_F)$, por lo que no podemos concluir el cumplimiento de la ecuación 2-12 propuesta por BCS con los datos obtenidos en este trabajo para las aleaciones de Ti-Pd. Ya que además de la dependencia de $N(E_F)$ existen otros 2 consideraciones que no se pudieron calcular como lo son el potencial de apareamiento V y la energía característica de los fonones $\langle w \rangle$.

Tabla 6-2: Parámetros del estado normal y del estado superconductor determinados en este trabajo (marcados con un asterisco “*”) y los reportados previamente para varias concentraciones de Ti-Pd.

Composición	T_c K	2Δ meV	$\Delta/K_B T_C$	γ $\frac{\text{mJ}}{\text{molK}^2}$	β $\frac{\text{mJ}}{\text{molK}^4}$	θ_D K	λ_{e-ph}	$N(E_F)$ $\frac{\text{estados}}{\text{eV atomo}}$
Ti _{0.92} Pd _{0.08} [33]	3.65	-	-	5.89	0.037	373	0.5	0.83
Ti _{0.85} Pd _{0.15} *	3.7	0.295	1.85	5.98	0.11	260.5	0.55	0.82
Ti _{0.85} Pd _{0.15} [31]	3.82	-	-	-	-	295	0.67	0.53
Ti _{0.8} Pd _{0.2} [33]	3.67	-	-	4.78	0.044	354	0.5	0.68
Ti _{0.8} Pd _{0.2} M1*	3.52	0.18	1.18	5.08	0.092	276.3	0.53	0.7
Ti _{0.8} Pd _{0.2} M2*	3.59	0.11	0.71	3.4	0.012	254.4	0.55	0.46
Ti _{0.75} Pd _{0.25} M1*	3.55	0.14	0.92	4.38	0.048	342	0.5	0.62
Ti _{0.75} Pd _{0.25} M2*	3.7	-	-	-	-	-	-	-
Ti ₂ Pd *	-	-	-	-	-	-	-	-

6.2. Cu-S-Pd

La búsqueda por reproducir la muestra superconductora sintetizada hace unos años dentro del laboratorio del doctor Escudero fue infructuosa. Se presentan un par de difractogramas de muestras sintetizadas donde se observa una combinación de diferentes fases de Pd, Cu y S como en la muestra superconductora que se sintetizó en años anteriores. Sin embargo no presentan

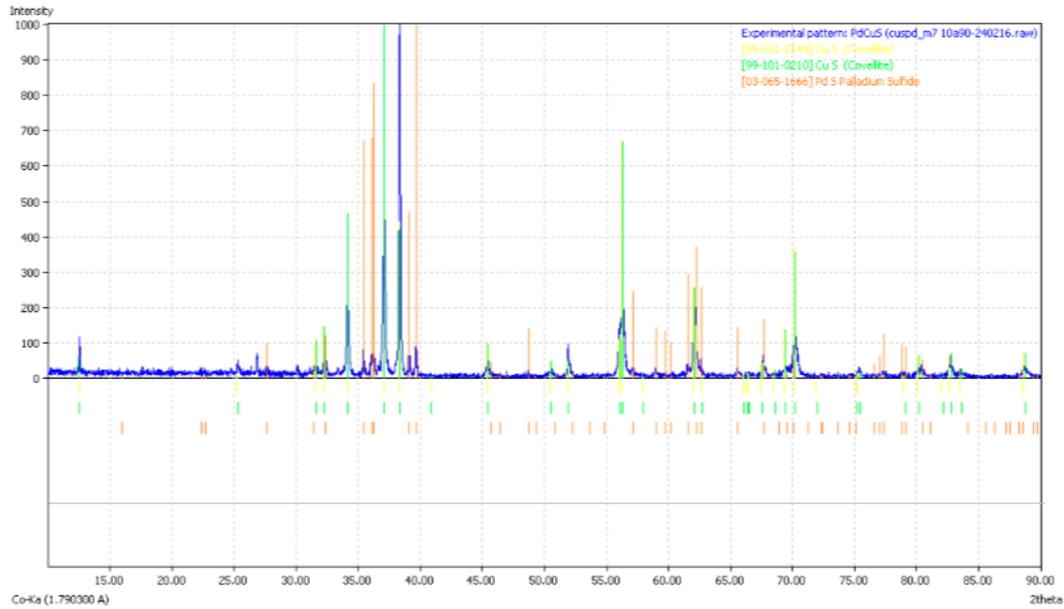


Figura 6-31: Patrón de difracción de rayos X de la muestra M7 en el cual se determinó una mezcla de fases binarias al compararla con la base de datos del programa Match!, éstas corresponden a fases de CuS y PdS.

las mismas fases, en el difractograma de M7, Figura 6-31, se determinó la existencia de dos fases de CuS y una de PdS al compararla con la base de datos de Match!, de las cuales sólo PdS se encontraba en la muestra superconductora. En los difractogramas de las muestras M8 y M9, Figuras 6-32 y 6-33 respectivamente, se determinó la existencia de fases como CuS, PdS₂, Cu_{1.95}S y Cu₉S₅ al compararla con la base de datos de Match!, de las cuales ninguna se encontraba presente en la muestra superconductora.

Aun con la presencia de fases diferentes a las encontradas en la muestra superconductora se realizó el estudio de las propiedades magnéticas de las muestras de Pd-Cu-S, se presentan un par de gráficas del comportamiento magnético que exhiben la mayoría de las muestras, figuras 6-34 y 6-35, las demás presentaban puntos aleatorios que no tenían un comportamiento general relacionado con magnetismo.

Para determinar el tipo de magnetismo que presentan estas muestras ya que al graficar el inverso de $\chi_\rho(T)$ como función de la temperatura no se encontró un comportamiento lineal, como lo sugiere la ecuación de Curie Weiss (ecuación 2-9), se realizó una medida de $M(H_m)$

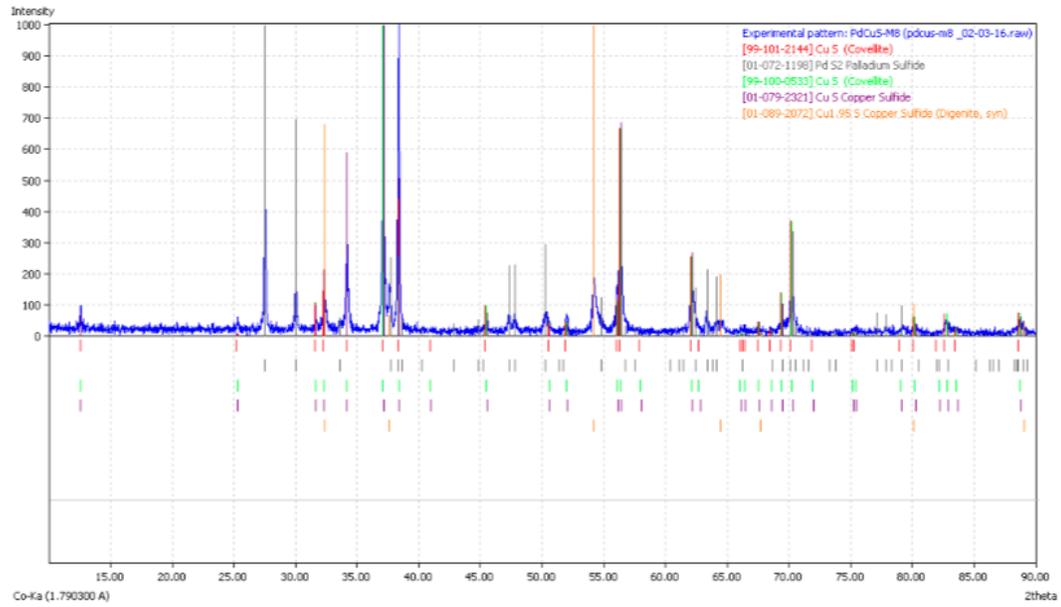


Figura 6-32: Patrón de difracción de rayos X de la muestra M8 en el cual se determinó una mezcla de fases binarias al compararla con la base de datos del programa Match!, éstas corresponden a fases de CuS , $\text{Cu}_{1.95}\text{S}$ y PdS_2 .

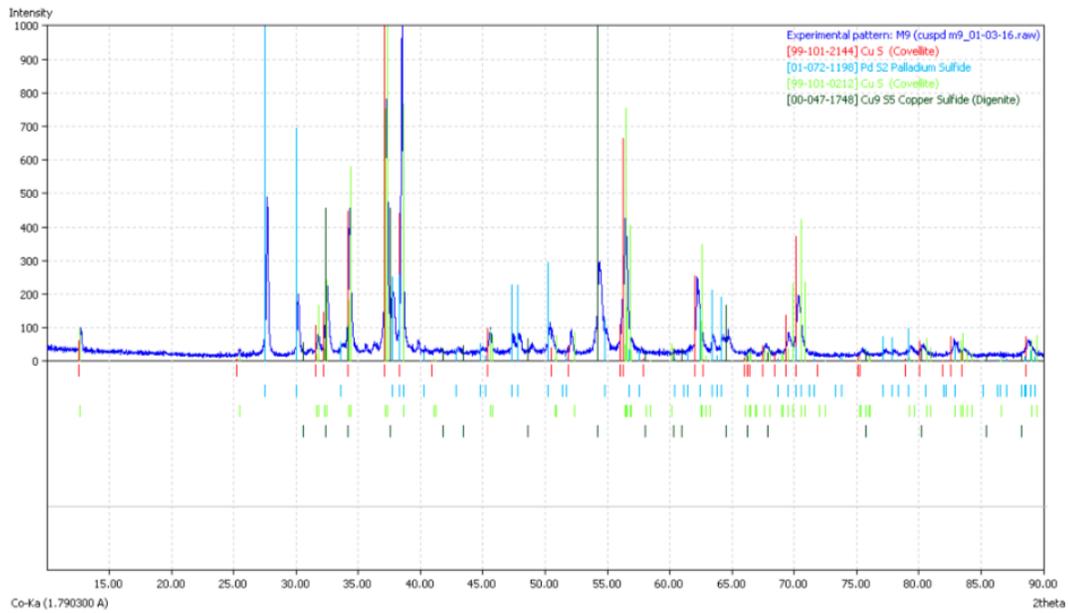


Figura 6-33: Patrón de difracción de rayos X de la muestra M9 en el cual se determinó una mezcla de fases binarias al compararla con la base de datos del programa Match!, éstas corresponde a fases de CuS , Cu_9S_5 y PdS_2 .

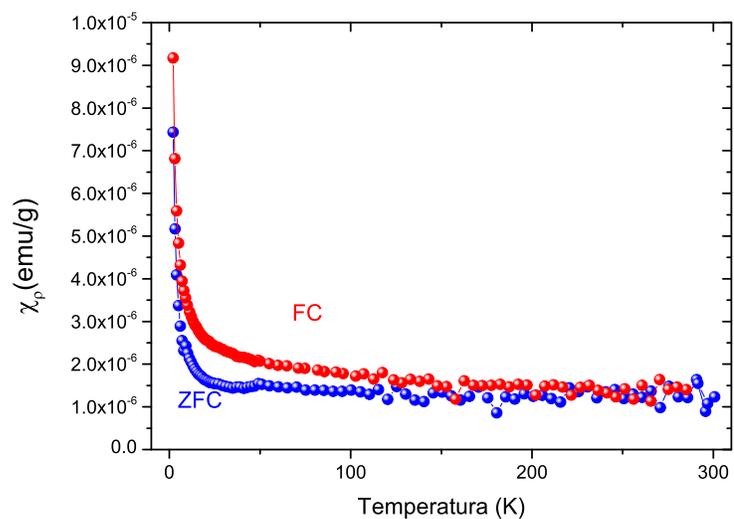


Figura 6-34: Gráfica del comportamiento de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura de M16, la medida se realizó con un campo magnético aplicado de 200 Oe en los modos ZFC y FC.

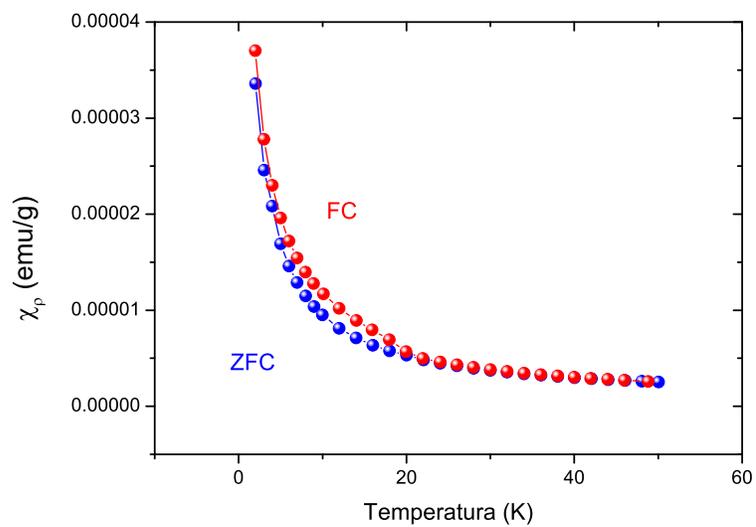


Figura 6-35: Gráfica del comportamiento de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura de M19, la medida se realizó con un campo magnético aplicado de 200 Oe en los modos ZFC y FC.

que se muestra en la Figura 6-36, el ciclo comenzó en 0 Oe y alcanzó intensidades de campo de ± 50000 Oe. De esta medida se determinó que no hay presencia de histéresis por lo que se concluye que es un comportamiento paramagnético el que presentan las muestras del sistema Pd-Cu-S.

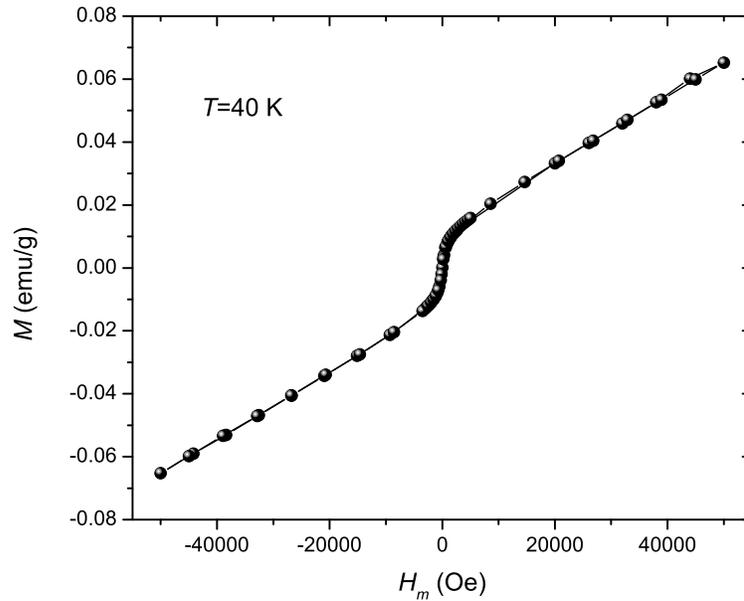


Figura 6-36: Gráfica del comportamiento de $M(H_m)$ a una temperatura constante de 40 K de la muestra M19. El ciclo se realizó hasta un campo magnético de ± 50000 Oe.

A pesar de que la mayoría de las muestras fueron paramagnéticas, en las muestras de Cu-S-Pd se observa una variedad en el color y crecimiento de estructuras en la superficie de la pastilla, ver Figura 6-37, así como variedad en la estructura microscópica, como son combinaciones de fases de los 3 elementos en forma binaria (Cu_2S , CuPd y PdS) que se observan en microscopia electrónica como fases segregadas (Figura 6-38).

La muestra con la etiqueta M14 por la presencia de crecimiento de estructuras de mayor tamaño en la superficie se le realizaron estudios de EDS para determinar la composición de estas estructuras, ya que son pequeñas para un análisis por difracción de rayos X y hacerlas polvo modificaría la estructura (Figura 6-39). Del análisis se obtiene que hay presencia de los 3 componentes iniciales Pd, Cu y S. Por lo que se procedió a remover una de estas estructuras

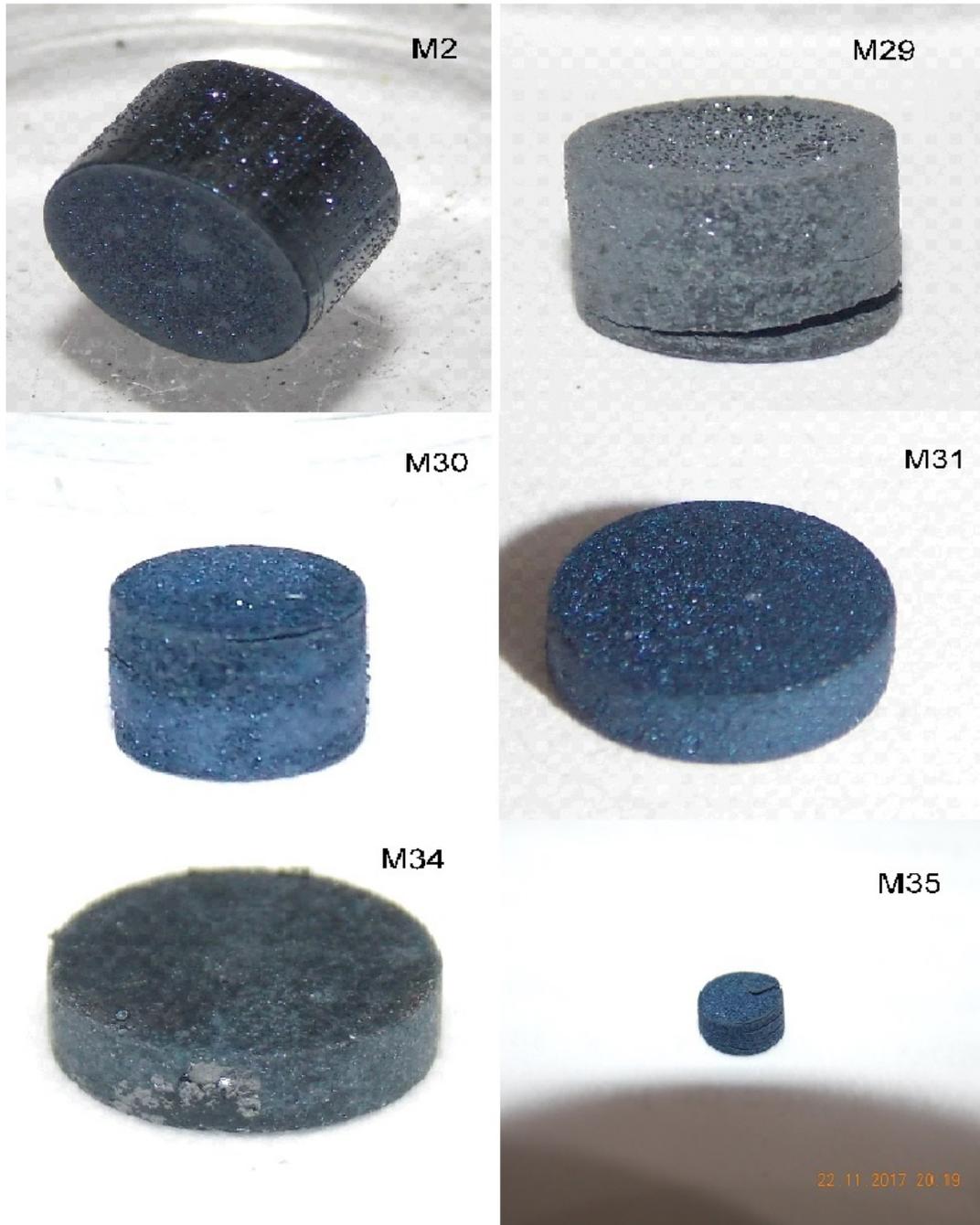


Figura 6-37: Fotos tomadas a algunas de las muestras para ejemplificar la diferente coloración que se obtenía en las pastillas sintetizadas, en la superficie de estas pastillas se distinguen formaciones de estructuras.

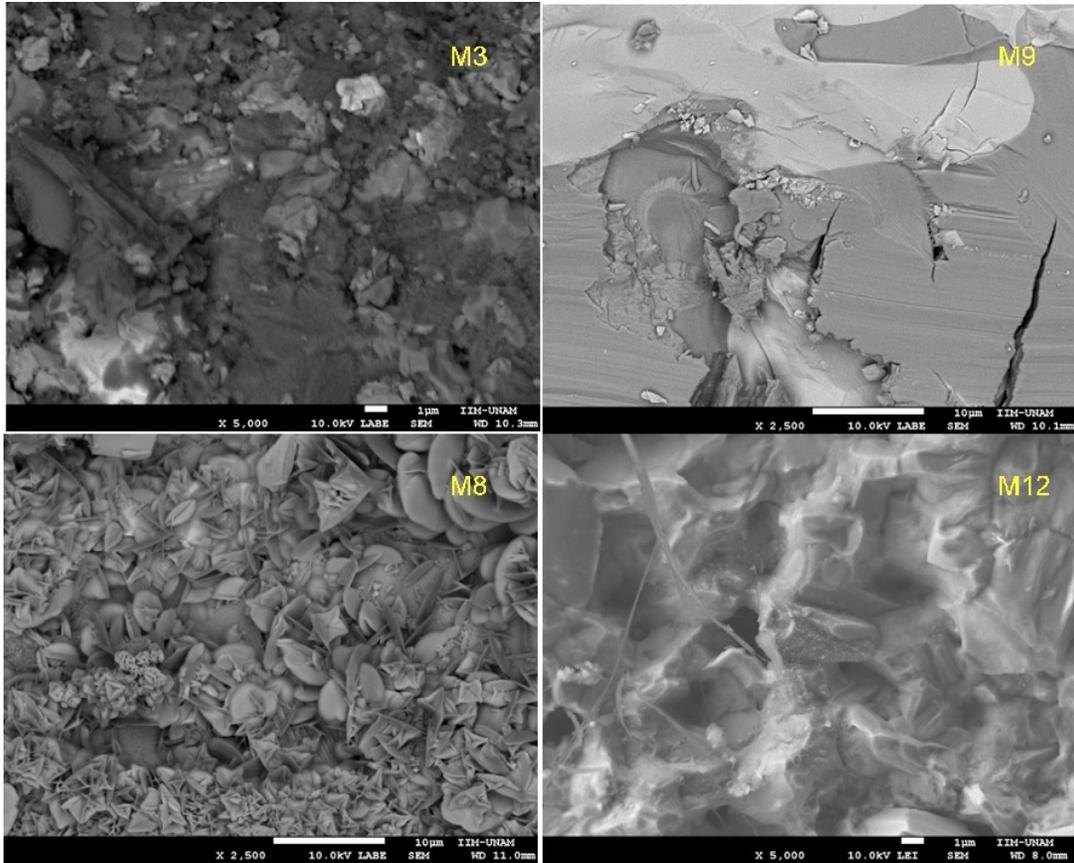


Figura 6-38: Micrografías de algunas muestras de Cu-S-Pd que muestran las diferentes microestructuras que se forman, así como la segregación de fases que se ven en diferentes escalas de grises.

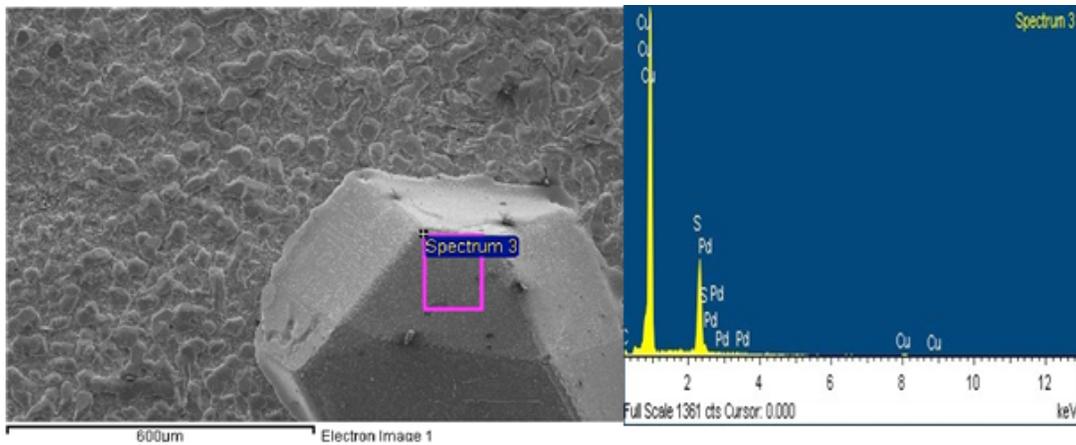


Figura 6-39: Micrografía donde se muestra la región a la cual se le hizo el análisis de composición por medio de EDS de la muestra M14, en la gráfica se muestra contribución de los 3 elementos Pd, Cu y S.

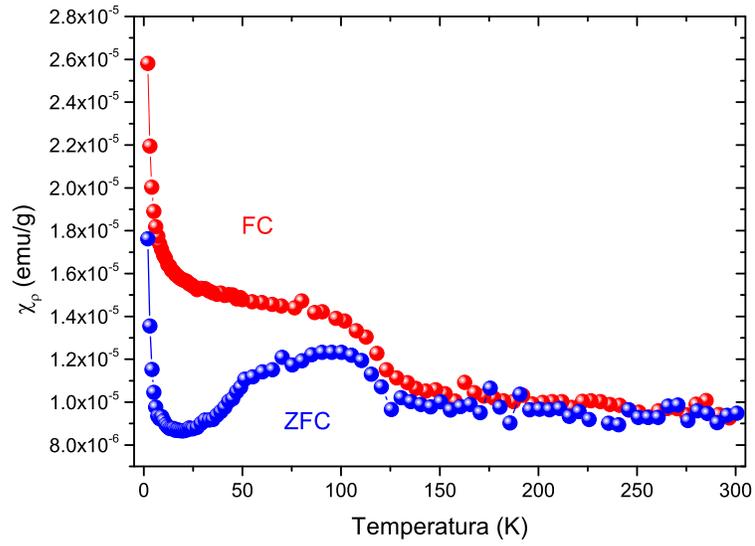


Figura 6-40: Comportamiento de la susceptibilidad magnética de la microestructura que crecía en la superficie de la muestra M14, para esta medida se usó un campo magnético de 10 Oe y los modos de enfriamiento ZFC y FC.

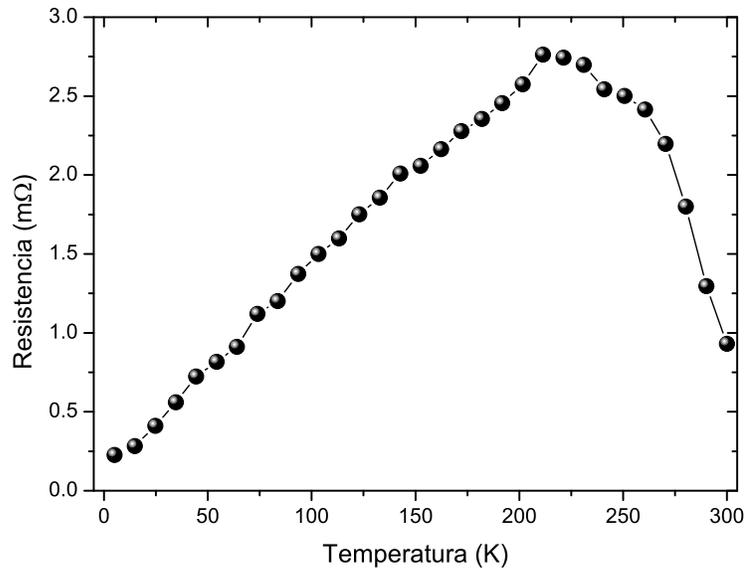


Figura 6-41: Comportamiento de la resistencia eléctrica sin campo magnético aplicado de la estructura que crecía en la superficie de la muestra M14.

que se formaron en la superficie para determinar su comportamiento magnético y de transporte eléctrico por separado del bulto ya que en los estudios de difracción de rayos X no se detectaron fases que contenga a los 3 elementos. Se obtuvo una muestra con una masa de 10 mg, a la cual se le hicieron mediciones para determinar el comportamiento de $\chi_\rho(T)$ y $R(T)$, que se presentan en la Figuras 6-40 y 6-44 respectivamente.

El comportamiento de la susceptibilidad magnética es muy similar a la del bulto de la muestra M14 y no tiene un comportamiento lineal cuando se gráfica su inverso por lo que no se puede asociar un comportamiento del tipo Curie-Weiss, la aparición de una joroba en la región entre 50-125 K coincide con el comportamiento de Pd ya que el paladio es un paramagneto con valores de susceptibilidad altos puede que domine los valores en esta región. Por otra parte la curva de $R(T)$ muestra un máximo valor a la temperatura de 211 K y después de eso comienza a descender con la temperatura como un comportamiento típico de un metal, este pico podría estar asociado a una transición metal-semiconductor ya que por arriba de 211 K derivada de la curva de resistencia es negativa y por debajo de 211 K la derivada de la resistencia es positiva lo cual se asocia con comportamientos semiconductores y metálicos respectivamente [60].

6.3. PdCr

Las 2 muestras de PdCr que se sintetizaron muestran una anomalía alrededor de 54 K en las curvas de $\chi_\rho(T)$, como se puede observar en las gráficas de las Figuras 6-42 y 6-43. Este tipo de pico podría estar asociado a la presencia de oxígeno dentro del MPMS, ya que estudios demuestran que alrededor de 50 K el oxígeno muestra un transición para-antiferromagnética y este tipo de pico es característico de transiciones antiferromagnéticas [61]. También se observa un máximo no tan definido a una temperatura superior de 222 K para PdCr M1, este se puede relacionar con otra transición antiferromagnética como la que presenta el Cr a 311 K ya que es muy similar en la forma(Figura 3-8). En PdCr M2 el pico asociado al atiferromagnetismo de la muestra se desplazó de 311, si tomamos como referencia la temperatura de Néel del Cr, a 180 K. Esta diferencia podría sugerir que la inclusión del Pd que si reaccionó con el Cr da

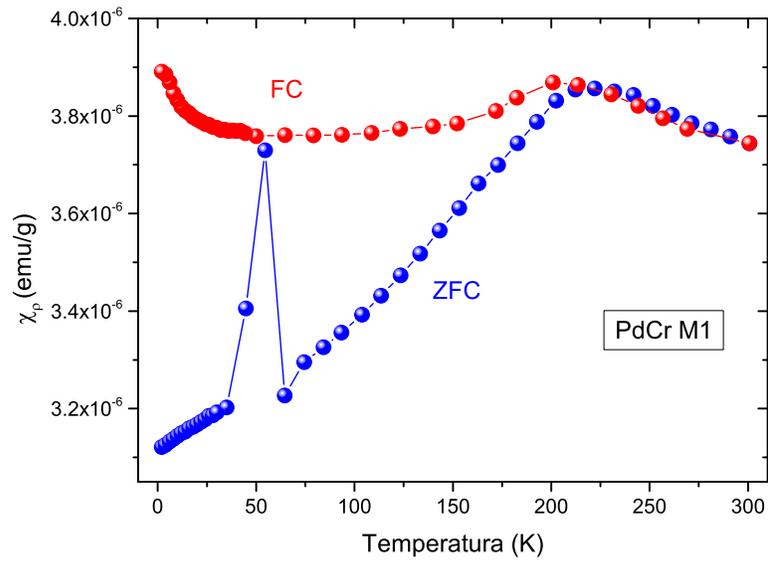


Figura 6-42: Comportamiento de la susceptibilidad magnética de PdCr M1 en el intervalo de temperaturas 0-300 K, para esta medida se usó un campo magnético de 100 Oe y los modos de enfriamiento sin campo magnético aplicado (ZFC) y con campo aplicado (FC).

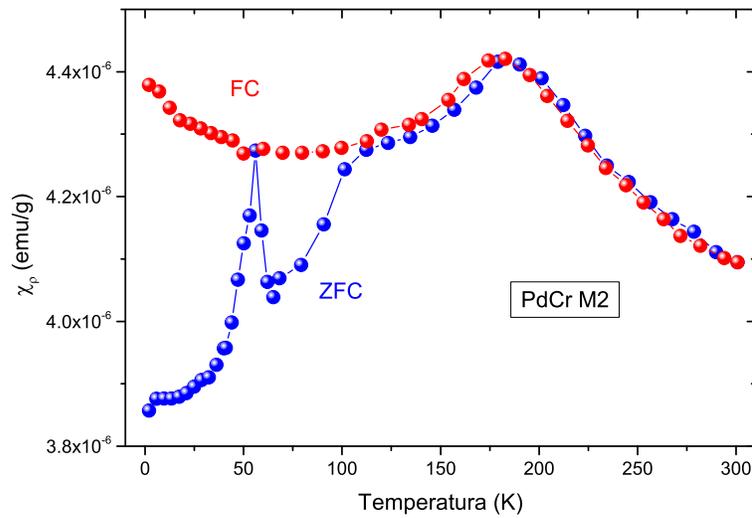


Figura 6-43: Comportamiento de la susceptibilidad magnética de PdCr M2 en el intervalo de temperaturas 0-300 K, para esta medida se usó un campo magnético de 100 Oe y los modos de enfriamiento sin campo magnético aplicado (ZFC) y con campo aplicado (FC).

como resultado una supresión del comportamiento antiferromagnético que presenta el Cr como se observa que sucede también en las aleaciones Cr-Ni [34], además que en las muestras M1 y M2 existe una diferencia de masa considerable, ya que M1 tiene una masa de 1 g mientras M2 tiene una masa inferior de 0.438 g. Lo que nos hace suponer que esta diferencia de masa permitió que M2 se combinara de manera más homogénea a la hora de fundirla en el horno de arco y provocó que más cantidad de Pd se incorporara con el cromo haciendo que la temperatura de Néel del Cr siguiera decayendo en comparación con M1.

Por otra parte la curva de resistencia en función de la temperatura de PdCr M1 muestra una caída asociada con un comportamiento del tipo metálico ya que el valor de la resistencia va disminuyendo conforme se disminuye la temperatura. Por debajo de 50 K la muestra M1 presenta bastante variación en sus valores, esto puede deberse a problemas en el montaje de las 4 puntas para medir resistencia, este tipo de “ruido” aparece cuando se comienzan a despegar las terminales para medir.

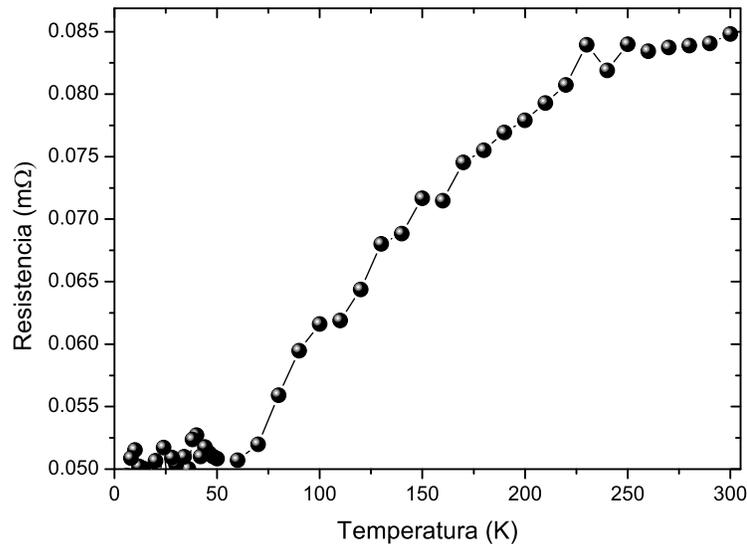


Figura 6-44: Comportamiento de la resistencia eléctrica sin campo magnético aplicado de la muestra M1.

La anomalía que se observa a 50 K mostró cambios después de someter la muestra M1 a un proceso de hidrogenación de 36 horas a una presión de 250 Psi. El pico asociado a la

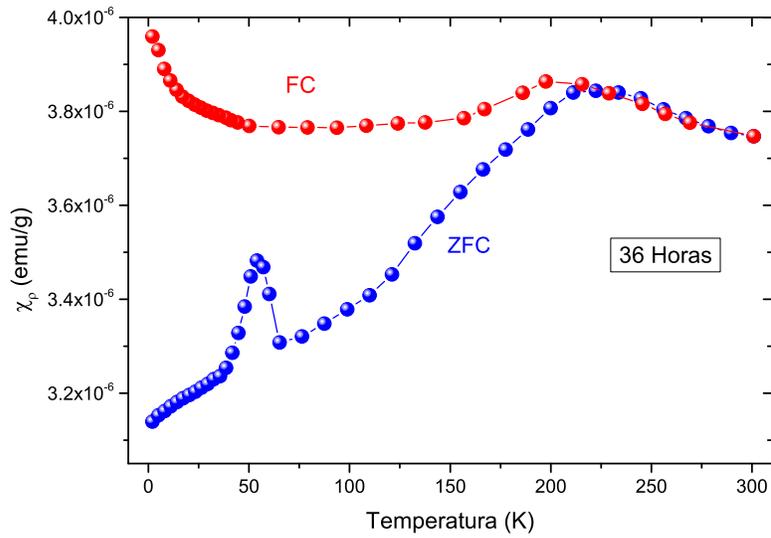


Figura 6-45: Comportamiento de la susceptibilidad magnética de PdCr M1 en el intervalo de temperaturas 0-300K después de un proceso de hidrogenación de 36 horas, para esta medida se uso un campo magnético de 100 Oe y los modos de enfriamiento sin campo aplicado (ZFC) y con campo aplicado (FC).

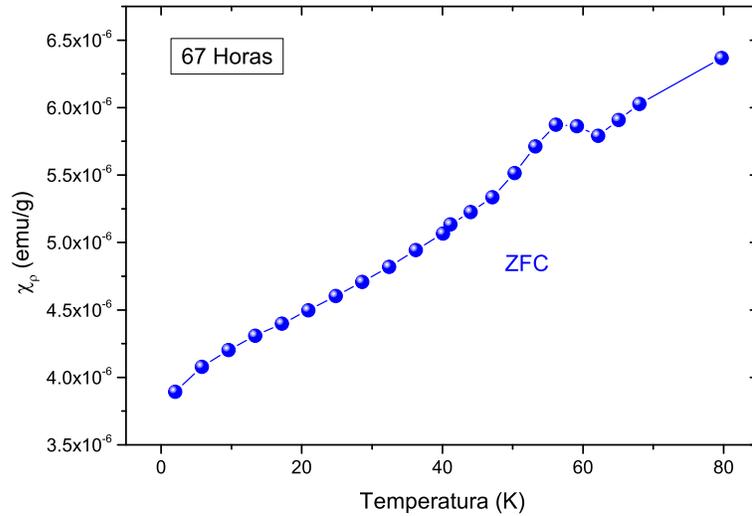


Figura 6-46: Comportamiento de la susceptibilidad magnética de PdCr M1 en el intervalo de temperaturas 0-80 K después de un proceso de hidrogenación de 67 horas, para esta medida se uso un campo magnético de 100 Oe y solo en el modo de enfriamiento sin campo aplicado (ZFC).

transición antiferromagnética del oxígeno que se presentaba alrededor de 50 K se ve disminuido en 2×10^{-7} unidades de susceptibilidad magnética (ver Figura 6-45). El valor del máximo del pico sigue disminuyendo cuando el proceso de hidrogenación se extendió a un tiempo de 67 horas, ver Figura 6-46. Lo que nos hace pensar si en realidad el pico se debe a la presencia de oxígeno en la cámara del MPMS o está de alguna forma presente en la muestra sin formar óxidos con el Pd o el Cr ya que esta transición se modifica cuando se saca del equipo de medición y se coloca en el reactor de hidrogenación.

Capítulo 7

Conclusiones

El Sistema Cu-S-Pd en general presenta un comportamiento paramagnético para las concentraciones manejadas en este trabajo, la variedad de microestructuras así como de propiedades como el color y el tamaño de cristales que forma en su superficie es variada sin embargo esta no refleja un cambio en cuanto a sus propiedades magnéticas.

La aleación PdCr presenta una anomalía alrededor de 50 K posiblemente asociada a una transición para-antiferromagnética por la presencia de oxígeno ya sea en la muestra o en la cámara del magnetómetro, pareciera ser que es dentro de la muestra ya que el pico de la transición va desapareciendo cuando la muestra se somete a un proceso de hidrogenación. En cuanto a la parte de paladio que se considera que reacciona con cromo parece que afecta negativamente el comportamiento antiferromagnético del Cr reduciendo su T_N cuanto mas Pd reacciona en la aleación.

Por otra parte el sistema Pd-Ti fue el único en el que se encontraron muestras superconductoras, pareciera que el aumento en el Ti genera que la estructura vaya cambiando de una tetragonal ($I4/mmm$ asociada a Ti_2Pd) que no es superconductora, a una bcc ($Im\bar{3}m$) que es una estructura inestable para Ti puro que es estabilizada a temperatura ambiente con estas concentraciones pequeñas de paladio. Encontrando una concentración ideal con T_c máxima en $Ti_{0.85}Pd_{0.15}$, en donde el difractograma de rayos X ya no muestra presencia de la fase Ti_2Pd , esta aleación es un superconductor de tipo II con un acoplamiento fonón-electrón débil. El campo

crítico inferior H_{C1} está entre los valores típicos para los superconductores tipo II sin embargo el campo crítico superior es 1.6 veces mas grande que el calculado para la misma aleación, esta diferencia es aceptable ya que en este caso el valor de H_{C2} se calculó con la aproximación WHH y no con el tratamiento formal. El valor de la T_C a altas presiones se ve incrementado de manera lineal, con una tasa del aumento aumento de 0.14 K/GPa en el intervalo de 0-1 GPa. Este aumento en la temperatura crítica puede ser explicado bajo la teoría BCS como un aumento de la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi. Sin embargo en las medidas de alta presión para la muestra con concentración $Ti_{0.75}Pd_{0.25}$ la menor cantidad de material superconductor y la mayor dificultad del acoplamiento electrón-fonón al aumentar la presión influye negativamente en el comportamiento de la T_C . Se encuentra una tasa de cambio de 0.86 K/Gpa para la T_C Sin embargo la diferencia de temperaturas para diferentes aleaciones de Pd-Ti no se pueden relacionar directamente con aumento en la densidad electrónica o con el valor del parámetro de acoplamiento electrón-fonón. La hidrogenación de la muestra $Ti_{0.8}Pd_{0.2}$ deja muchas preguntas abiertas que necesitan de mas experimentos para responder si el comportamiento que presenta es reproducible y por lo tanto se pueda asociar con presencia de hidrógeno en la muestra.

Apéndice A

Determinación de la Presión en la Celda

Como se mencionó en la sección de las medidas magnéticas a altas presiones del capítulo 5 se usó una pieza de plomo dentro de la celda de altas presiones para determinar la presión dentro de la región donde se encuentra la muestra. Usando la relación de la T_C con la presión para el Plomo $\frac{dT_C}{dP} = -0.379$ K/GPa [47] y sabiendo el cambio de la temperatura de transición ΔT se puede conocer el cambio de la presión del medio. En la Tabla A-1 se muestran los valores de los cambios en temperatura crítica con relación a la medida a $P=0$ GPa relacionados con el cambio de la presión determinado con la relación lineal que tiene el plomo.

Tabla A-1: Valores de temperatura crítica al inicio de la transición obtenidos de la Figura A-1, la diferencia de estos valores fueron usados para determinar el cambio en la presión hidrostática de la región de la muestra

T_c (K)	ΔT_C (K)	Presión (GPa)
7.19	0	0
7.06	-0.13	0.34
7.02	-0.17	0.45
6.9	-0.29	0.76
6.8	-0.39	1.03

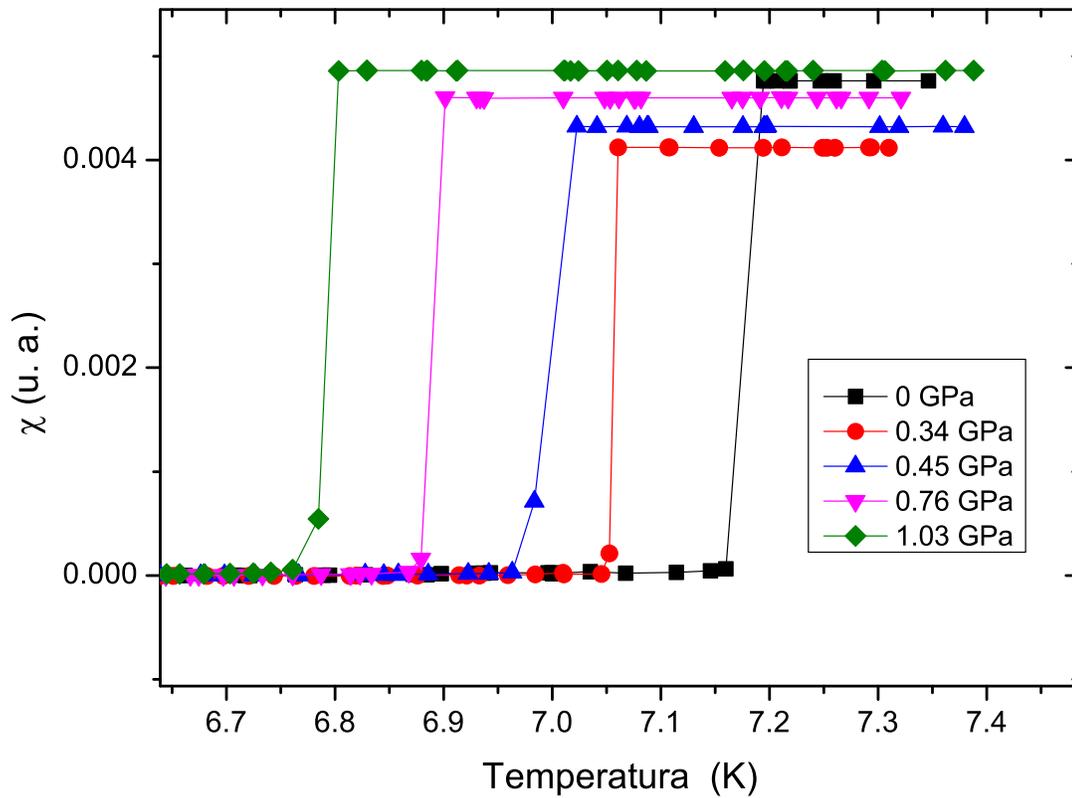


Figura A-1: Comportamiento de la susceptibilidad magnética de Pb puro a altas presiones, la medida solo se realizó en modo ZFC.

Apéndice B

Publicación

Como resultado de la investigación hecha en este trabajo se publico el artículo “High-Pressure Effects on the Intermetallic Superconductor $\text{Ti}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}$ ” en la revista Journal of Superconductivity and Novel Magnetism.

High-Pressure Effects on the Intermetallic Superconductor $Ti_{0.85}Pd_{0.15}$

C. Reyes-Damián, F. Morales, Esmeralda Martínez-Piñeiro & Roberto Escudero

Journal of Superconductivity and Novel Magnetism

ISSN 1557-1939

J Supercond Nov Magn
DOI 10.1007/s10948-020-05480-8



Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at link.springer.com".



High-Pressure Effects on the Intermetallic Superconductor $\text{Ti}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}$

C. Reyes-Damián¹ · F. Morales¹ · Esmeralda Martínez-Piñero¹ · Roberto Escudero¹Received: 3 March 2020 / Accepted: 9 March 2020
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2020

Abstract

This work reports superconductivity studies in the intermetallic $\text{Ti}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}$ performed in normal conditions and under hydrostatic pressure. The crystal structure of the compound has a body-centered cubic at room temperature and atmospheric pressure as unstable β -Ti phase. X-ray diffraction pattern shows space group $Im\bar{3}m$ with parameter $a = 3.2226(4)$ Å and density around 5.6242 g/cm³. The superconducting transition temperature, $T_C = 3.7$ K was determined from resistance, magnetization, and specific heat measurements. The two critical magnetic fields, the coherence length, Ginzburg–Landau parameter, London penetration depth, the superconducting energy gap, the Debye temperature, the electron-phonon coupling constant and density of states at the Fermi level were calculated. These parameters were obtained at ambient pressure. Under hydrostatic pressure, the magnetic susceptibility measurements show a small increment on T_C , the maximum $T_C = 3.83$ K was obtained at the maximum applied pressure of 1.03 GPa. The slope calculated for T_C as a linear function of pressure was about 0.14 K/GPa, possibly associated with an increase in the electronic density of states.

Keywords $\text{Ti}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}$ · Superconductivity · High pressure · Specific heat

1 Introduction

Palladium and titanium are part of many superconductor compounds at low temperatures (10 K <). Some compounds are binary as Ti-Pd, Ti-Mo, Zr-Pd [1], Ti-FM (FM = Cr, Mn, Fe, Co, and Ni) [2], Pd-Te [3–5], and Bi-Pd [6]. Some materials has been studied with high pressure experiments, for example, external pressure on β -PdBi₂ suppresses the superconducting transition [7, 8].

In this research, we were focused in Ti-Pd system. The superconducting studies in these alloys were started 37 years ago. The studies at that time showed an incomplete characterization of the material. Many compositions were attempted, some of the initial compounds were carried out compositions as $\text{Ti}_{1-x}\text{Pd}_x$ in thin foils with concentrations in the range 7–26% atomic percent of Pd. These samples studied presented transition temperatures between 1.66 K for $\text{Ti}_{0.74}\text{Pd}_{0.26}$ and 3.7 K for $\text{Ti}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}$, all samples

had body-centered cubic (bcc) structure, as β -Ti phase, with lattice parameter a around 3.2 Å [1]. Due to the maximum T_C for $\text{Ti}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}$ other studies were made [9]. This alloy was synthesized using a modified piston-anvil technique. This work was reported a transition temperature $T_C = 3.82$ K higher than 3.7 K [1]. The upper critical field was determined using the Maki parameter α [11, 12] and the spin-orbit scattering parameter $\lambda_{s.o.}$ of the Werthamer–Helfand–Hohenberg (WHH) theory [10]. The Debye temperature (θ_D) was approximated with the value for $\text{Ti}_{0.85}\text{Mo}_{0.15}$ as 295 K, and electron-phonon coupling constant $\lambda_{e-ph} = 0.67$ and densities of states at the Fermi level $N(E_F) = 0.53 \frac{\text{atates}}{\text{eV atom}}$ were calculated.

Other studies in Ti-Pd alloys were performed in China in the same year, but in different compositions and in bulk samples. These samples were synthesized by arc melting. Only the samples with concentrations 0–29 atomic percent of Pd presented superconductivity [13]. Specific heat studies performed in $\text{Ti}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}$ and $\text{Ti}_{0.92}\text{Pd}_{0.08}$ showed transition temperatures of 3.67 and 3.65 K respectively, values for θ_D , electronic and phononic heat capacity coefficients (γ and β), λ_{e-ph} , and $N(E_F)$ were reported and compared with pure titanium values [14]. The difference on the critical temperatures was associated to higher $N(E_F)$ for alloys than $N(E_F)$ of pure Ti.

✉ C. Reyes-Damián
chrad12@gmail.com

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico City, 04510, Mexico

Ti_{0.85}Pd_{0.15} is the Ti-Pd alloy that shows the higher T_C [1] among these alloys, however, its superconducting characteristics are studied scarcely. In this work, we present a more complete characterization of this superconducting alloy. The studies include electric measurements, magnetic measurements, specific heat measurements, and high pressure measurements. From magnetic and electric measurements, we determined the magnetic critical fields, H_{C1} and H_{C2} , and Ginzburg–Landau parameters. From the specific heat measurements, we determined the superconducting energy gap 2Δ , and normal state parameters as θ_D , γ , β , and the electronic density of states at the Fermi level. The high-pressure experiments show that T_C increases as the pressure increases in the pressure range studied.

2 Experimental Details

The analyzed sample with stoichiometry Ti_{0.85}Pd_{0.15} was prepared in arc furnace under a high purity argon atmosphere. The starting materials were Pd powders (Sigma-Aldrich, 99.999%) and Ti pellets (ESPI, 99.97%). The Pd powder was pelletized, whereas the Ti pellets were cut in small pieces. Both, powders and pieces, were introduced into the furnace chamber with an argon atmosphere. The synthesis was performed in several stages and annealed several times, at least three times, in order to obtain optimum homogenized samples. The final samples presents a spherical shape. These samples were cut with a diamond wheel for easy handling, and powder of the composition was collected.

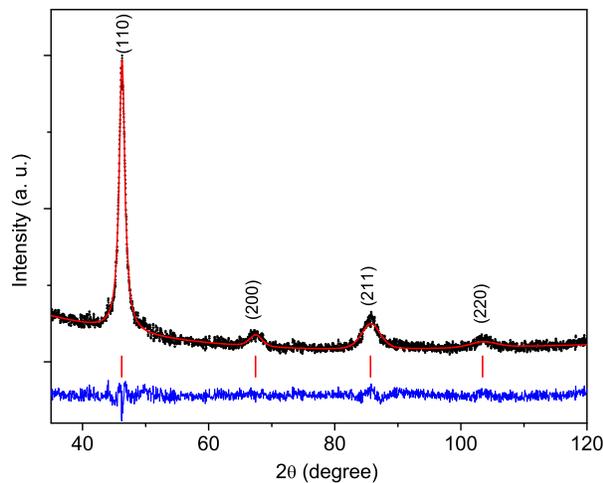


Fig. 1 (Color online) X-ray diffraction pattern of Ti_{0.85}Pd_{0.15} (points) measured with CoK α radiation, and Rietveld refinement calculated (solid line). Vertical lines are the reflection positions. And the bottom line is the difference between experimental and calculated patterns

The crystal structure was determined and analyzed from the X-ray diffraction pattern obtained by the powder method, performed at room temperature in a D5000-Siemens diffractometer with the Bragg–Brentano geometry and CoK α radiation ($\lambda = 1.7903 \text{ \AA}$). Rietveld refinement was made with the GSAS-II software [15].

The superconducting characteristics were determined from magnetic, resistance, and heat capacity measurements at low temperatures. Magnetic susceptibility of samples ($\chi(T)$) was measured with a magnetic field, $H = 10 \text{ Oe}$, using the zero-field cooling (ZFC) and field cooling (FC) protocols. The lower critical magnetic field H_{C1} was obtained from isothermal magnetization measurements as a function of the magnetic field. We used a quantum design magnetometer (MPMS) for these studies.

The electrical resistance as a function of temperature ($R(T)$) was measured using the four wires configuration in a quantum design physical properties measurement system (PPMS) at zero magnetic field from room temperature to 2 K. In order to determine the upper critical field H_{C2} , $R(T)$ was measured close to T_C at different magnetic fields.

The specific heat behavior gives information about the bulk superconductivity. In the superconducting state, it is possible to obtain microscopic characteristics, as the size of the energy gap (2Δ), λ_{e-ph} and $N(E_F)$. The specific heat was measured from 30 to 2 K using the thermal relaxation method in the PPMS.

Lastly, $\chi(T)$ measurements at high pressure were performed in the MPMS using a quantum design CuBe high pressure cell (HPC) with $H = 10 \text{ Oe}$. In addition to the sample, a piece of lead was included, as a manometer, into the pressure cell [16]. The $\chi(T)$ analysis for Ti_{0.85}Pd_{0.15} at high pressure was made subtracting the lead contribution from the values of susceptibility. The Daphne 7373 oil

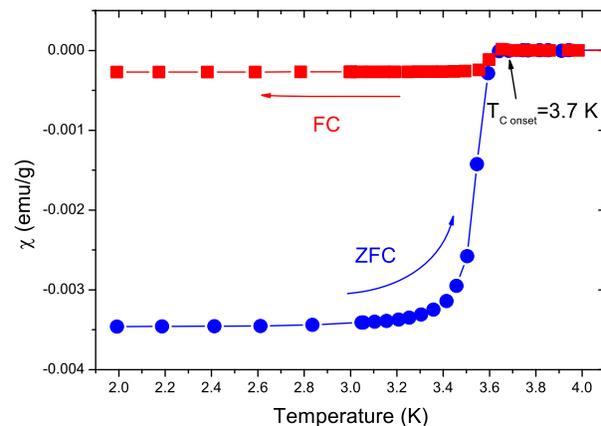


Fig. 2 (Color online) $\chi(T)$ for the superconducting composition Ti_{0.85}Pd_{0.15} measured at 10 Oe in ZFC and FC modes. The arrow marks the onset temperature at 3.7 K

was the pressure transmitting medium because it has not a magnetic contribution [17].

3 Results and Discussion

3.1 X-Ray Diffraction and Structural Characterization

Figure 1 shows the experimental X-ray pattern, and calculated pattern by the Rietveld refinement method. The cell parameter, crystal structure, and atomic positions were taken from the database PDF4 (ICDD) with the entry (01-072-2907) that corresponds to $Ti_{0.8}Pd_{0.2}$ in order to perform the refinement. The Rietveld refinement gave the following parameters: $GOF = 1.207$ and $R_{WP} = 12.89\%$, which guarantee the accuracy of the calculus. The crystal structure of $Ti_{0.85}Pd_{0.15}$ has cubic symmetry with spatial group $Im\bar{3}m$, and lattice parameter $a = 3.2226(4) \text{ \AA}$, this value is in agreement with previous report [1]. It is noteworthy that the lattice parameter, in the Ti-Pd alloys, shows an increment as the Pd increases until a reaches a maximum at 15 at.% Pd, after that, a decreases [1]. The calculated mass density was 5.6242 g/cm^3 .

3.2 Superconducting State

T_C of $Ti_{0.85}Pd_{0.15}$ was determined from magnetic susceptibility measures as a function of temperature. $\chi(T)$ was measured in ZFC and FC modes using 10 Oe as applied magnetic field. The $\chi(T)$ behavior at low temperatures is shown in Fig. 2. There, the onset temperature of the superconducting state is observed at 3.7 K.

Also, the superconducting transition temperature can be determined from electrical resistance as a function of temperature $R(T)$, T_C was defined as the onset of the transition at $T_{C_{onset}} = 3.7 \text{ K}$. We defined $T_{C_{zero}} = 3.5 \text{ K}$ (Fig. 3) when $R(T)$ is zero. The difference between these two critical temperatures is the superconducting transition width $\Delta T = 0.2 \text{ K}$.

With isothermal measurements of magnetic susceptibility as a function of magnetic field, we determined the lower critical field values. The magnetic field H was increased from 0 up to 10,000 Oe, as seen in Fig. 4a. In order to determine $H_{C1}(T)$, we used the points where the diamagnetic curve starts to deviate from linearity, for each isothermal. The H_{C1} behavior is shown in the Fig. 4b, the data was fitted to a parabolic equation; $H_{C1}(T) = H_{C1}(0)[1 - (T/T_C)^2]$. From this fitting, we determined $H_{C1}(0) = 193 \text{ Oe}$.

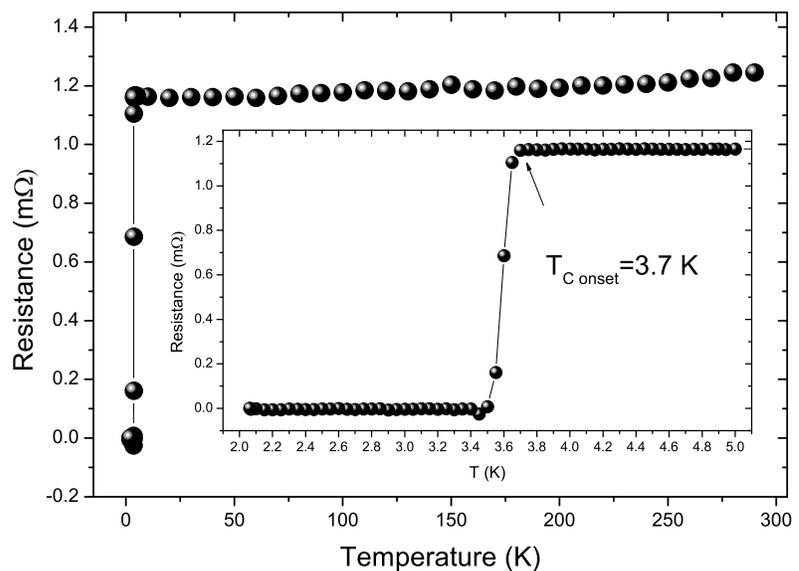
The upper critical fields $H_{C2}(T)$ values were determined from the $R(T)$ curves measured at different applied magnetic field (see Fig. 5a), and the applied magnetic field is set as H_{C2} for a given $T_{C_{onset}}$. The relation between $T_{C_{onset}}$ and H_{C2} is practically linear, as it can be seen in Fig. 5b. $H_{C2}(0)$ was calculated using the approximation of Werthamer–Helfand–Hohenberg (WHH)[10]:

$$H_{C2}(0) = -0.693T_C \left(\frac{dH_{C2}}{dT} \right)_{T=T_C},$$

where $(\frac{dH_{C2}}{dT})_{T=T_C}$ represents the slope of the linear fit of data close to T_C . The calculated value for $H_{C2}(0)$ is 108.7 kOe.

With the values of $H_{C1}(0)$ and $H_{C2}(0)$, we calculated the Ginzburg–Landau parameters: the coherence length ξ_{GL}

Fig. 3 Resistance behavior measured without applied magnetic field. The inset shows the behavior at low temperatures, and the arrow marks the onset transition temperature at 3.7 K



using equation $\xi_{GL} = \sqrt{\Phi_0/2\pi H_{C2}}$ where Φ_0 is the quantum fluxoid, the G-L parameter κ determined with $H_{C1}/H_{C2} \approx \ln(\kappa)/2\sqrt{2}\kappa^2$, and the London penetration depth λ_L from the relation $\kappa = \lambda_L/\xi_{GL}$ [17]. The values are in the Table 1.

Figure 6 shows specific heat (C_P) and electronic contribution to C_P (C_e) for $Ti_{0.85}Pd_{0.15}$ at low temperatures. In order to separate the different contribution to C_P , we use the equation, $C_P(T) = \gamma T + \beta T^3$, where γT is C_e and γ is the Sommerfeld constant. The second term βT^3 is the low temperature Debye approximation [18]. We fitted C_P data above T_C (dashed line) and obtained values for $\gamma = 5.98$ mJ/(mol K²) and $\beta = 0.11$ mJ/(mol K⁴). The electronic contribution can be determined subtracting the Debye term from the experimental data. With C_e it is possible to know the size of the energy gap, fitting C_e data with $C_e = Ae^{(-\Delta/k_B T)}$ below the maximum of the peak

(solid line). The calculated Δ value was 0.295 meV, it gives $2\Delta/k_B T = 1.85$ lower than BCS prediction of 3.52 [19]. This ratio indicates that $Ti_{0.85}Pd_{0.15}$ is a superconducting material in the weak coupling electron-phonon regime.

The Debye temperature (θ_D) was calculated from the relation $\beta = 12\pi^4 R/5\theta_D^3$, where R is the ideal gas constant, the calculated value of θ_D was 260.5 K. This value is lower than 295 K reported previously [9]; however, they assume this value to have a similar value as in the $Ti_{0.85}Mo_{0.15}$ alloy. With this consideration, we cannot make a fair comparison with the values of λ_{e-ph} and $N(E_F)$ reported for $Ti_{0.85}Pd_{0.15}$.

The electron-phonon coupling constant (λ_{e-ph}) can be calculated using the empirical equation proposed by McMillan [20],

$$\lambda_{e-ph} = \frac{1.04 + \mu^* \ln(\theta_D/1.45T_C)}{(1 - 0.62\mu^*) \ln(\theta_D/1.45T_C) - 1.04}$$

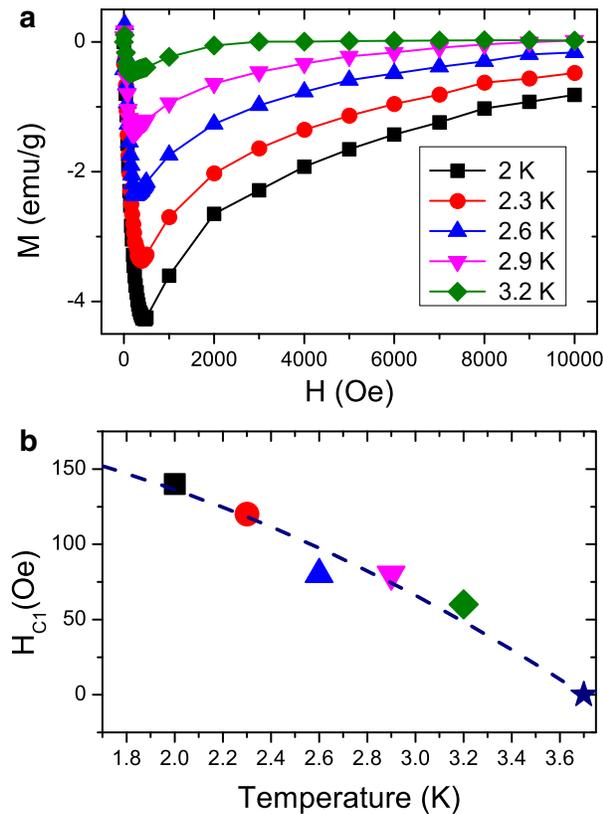


Fig. 4 **a** (Color online) Magnetization curves as a function of magnetic field (H) at different temperatures, as indicated. **b** H_{C1} was determined at constant temperature as the field where the diamagnetic curve starts to deviate from linearity for each isothermal. $H_{C1}(0)$ was obtained from the parabolic fit (dashed line)

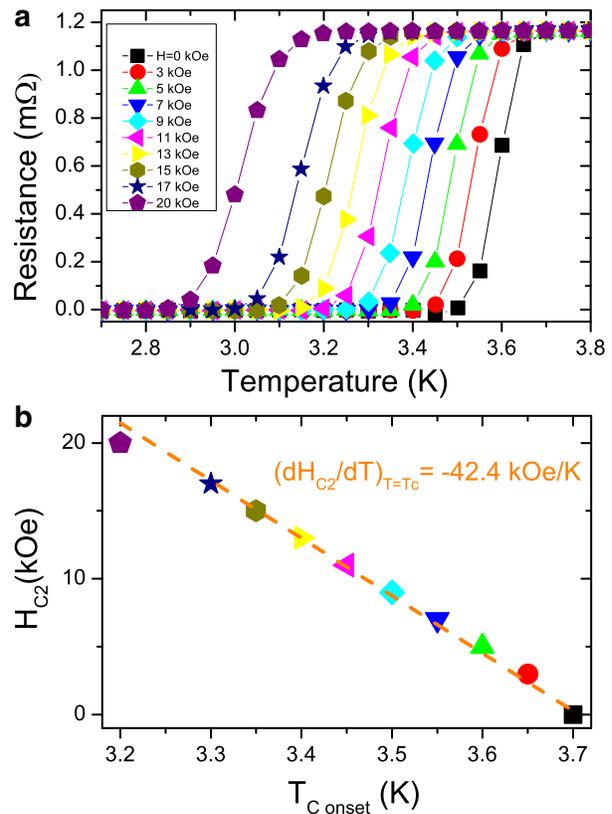


Fig. 5 **a** (Color online) Electrical resistance as a function of temperature at different applied magnetic fields H . **b** The transition temperature was taken at the onset for each curve. The upper field, $H_{C2}(0)$ was calculated with the WWH approximation using the slope from the linear fit (dashed line)

Table 1 Parameters determined, at zero pressure, for the intermetallic alloy Ti_{0.85}Pd_{0.15} in the superconducting and normal state

Composition	T_c K	$H_{c1}(0)$ kOe	$H_{c2}(0)$ kOe	ξ_{GL} nm	κ	λ_L nm	Δ meV	$2\Delta/k_B T_C$	γ $\frac{\text{mJ}}{\text{mol K}^2}$	β $\frac{\text{mJ}}{\text{mol K}^4}$	θ_D K	λ_{e-ph}	$N(E_F)$ $\frac{\text{states}}{\text{eV atom}}$
Ti _{0.85} Pd _{0.15}	3.7	0.193	108.7	5.5	25.38	140	0.295	1.85	5.98	0.11	260.5	0.55	0.82

were μ^* is the Coulomb pseudopotential. Using this equation and the values of θ_D and T_C obtained for Ti_{0.85}Pd_{0.15}, presented in Table 1, and $\mu^* = 0.1$, it was obtained $\lambda_{e-ph} = 0.55$, similar to 0.5 reported previously [14]. This value indicates a weak coupling electron-phonon interaction. Lastly, we calculated the $N(E_F)$ value from the relation with γ :

$$N(E_F) = 3\gamma/2\pi^2 k_B^2 (1 - \lambda_{e-ph}).$$

We summarize the determined superconducting and normal parameters in Table 1.

The value of κ indicates that Ti_{0.85}Pd_{0.15} is a type-II superconductor, and the parameters λ_L and ξ_{GL} are in typical values [21]. The upper critical field was 1.6 times the value reported for Ti_{0.85}Pd_{0.15} $H_{C2}(0) \approx 67$ kOe [9]. The ratio $2\Delta/k_B T_C = 1.85$ value is related with a superconducting material in the weak coupling electron-phonon limit, $\lambda_{e-ph} = 0.55$ confirms the weak coupling.

3.3 Superconducting State at High Pressure

In the previous section, we reported the superconducting characteristics of Ti_{0.85}Pd_{0.15} determined by $\chi(T)$, $R(T)$

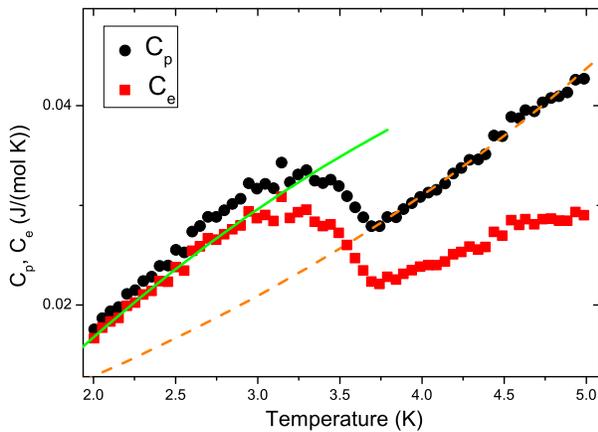


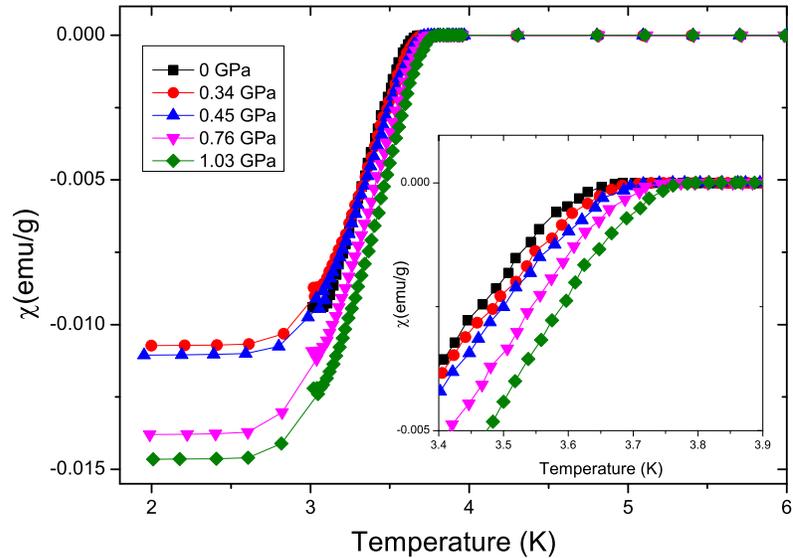
Fig. 6 (Color online) C_p and the electronic contribution C_e as a function of temperature at $H = 0$ Oe were plotted. C_p was fitted above the transition temperature using the equation $C_p = \gamma T + \beta T^3$ in order to obtain γ and β values (dashed line). The energy gap can be calculate using the equation $C_e = Ae^{(-\Delta/k_B T)}$ from C_e (solid line)

and $C_p(T)$ at atmospheric pressure. Now, the hydrostatic pressure effect on T_C can be studied. For this purpose, the sample (6.2 mg) and 1 mm of Pb wire (3.1 mg) were introduced in the HPC. From the magnetization measurement, without applied pressure, the T_C of the sample and Pb were determined as 3.7 K and 7.19 K, respectively, using $H = 10$ Oe and a small temperature step size ($dT \approx 0.02$ K) in ZFC mode. The HPC was compressed, and the pressure on the sample region rise, to determine the pressure value, we use the know change rate $dT_C/dP = -0.379$ K/GPa for Pb [16]. Figure 7 shows $\chi(T)$ of Ti_{0.85}Pd_{0.15} at four different pressure and the reference at $P = 0$ GPa. The inset of Fig. 7 shows an amplification of the data around the transition temperature, there it is evident the pressure effects on T_C .

In Fig. 8, it is plotted the critical temperature as a function of pressure of Ti_{0.85}Pd_{0.15}. The dashed line is a linear fit of the data, the slope of this line is $dT_C/dP = 0.14$ K/GPa.

Due to the high concentration of palladium in Pd-Ti alloys, we compared the behavior of T_C at high pressures for Ti_{0.85}Pd_{0.15} with pure Ti phases. The direct comparison could be with β -Ti phase because it has the same bcc crystal structure, but has no studies at high pressure. This phase is unstable and the calculus of his properties at atmospheric pressure are made on Ti_{1-x}Mo_x alloys and extrapolating to zero Mo content [22, 23]. The α -Ti phase has a hexagonal close-packed structure and positive $dT_C/dP = 0.55$ K/GPa, but in a pressure region of 1.5–2.5 GPa, the ratio below 1.5 GPa was almost zero [24]. Another phase with hexagonal structure, ω -Ti has a change rate $dT_C/dP = 0.07$ K/GPa at pressures between 40 and 60 GPa, with a maximum T_C of 3.35 K at 60 GPa [25]. Note that these Ti phases show an important increment of T_C at high pressures. This behavior has been interpreted as result of a continuum transference of s electrons to the d electronic band with applied pressure, particularly in α -Ti with a rate 0.002 electros/atom per GPa [25, 26]. The same electronic mechanism has been proposed for vanadium at high pressure. Due to the pressure-induced s -band to d -band transfer, Ti become similar to the nearby element V [27]. It is reasonable that the T_C increment with pressure in Ti_{0.85}Pd_{0.15} could be the same mechanism.

Fig. 7 (Color online) $\text{Ti}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}$ ZFC measurements at high pressures, as indicated. The inset shows the behavior close the transition temperature



4 Conclusions

This work presents the characteristics of the superconductor $\text{Ti}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}$. The sample is a single phase determined by X-ray diffraction and Rietveld refinements, the crystal structure is bcc with lattice parameter $a = 3.2226(4)$ Å and space group $Im\bar{3}m$. The $\text{Ti}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}$ alloy has $T_C = 3.7$ K and is a type-II superconductor with $H_{C1} = 193$ Oe and $H_{C2} = 108.7$ kOe. The bulk superconductivity was determined by heat capacity measurement. From heat capacity as a function of temperature were calculated microscopic characteristic as the superconducting energy gap, λ_{e-ph} and $N(E_F)$. The values of $2\Delta/k_B T = 1.85$ and $\lambda_{e-ph} = 0.55$ indicates that $\text{Ti}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}$ is a superconducting material in the weak coupling electron–phonon regime. From $\chi(T)$ at high pressure, we observed that T_C increases

with applied pressure, the change of T_C with pressure is $(\frac{dT_C}{dP}) = 0.14$ K/GPa, between 0 and 1 GPa. This increment on T_C could be due to an increment of $N(E_F)$ with the pressure.

Acknowledgments We are thankful to A. Bobadilla for helium provisions, to A. Pompa and A. Lopez for helps in software processes, to DGAPA-UNAM IT100217 and to CONACyT for the scholarship of Carlos Reyes-Damián.

References

1. Poon, S.J.: Structural dependence of the superconducting transition temperature in liquid-quenched alloys based on the group IV elements. *Solid State Commun.* **47**, 431–434 (1983)
2. Matthias, B., Compton, V.B., Shul, H., Corenzwit, E.: Ferromagnetic solutes in superconductors. *Phys. Rev.* **115**, 1597–1598 (1959)
3. Raub, Ch.J., Compton, V.B., Geballe, T.H., Matthias, B.T., Maita, J.P., Hull, G.: The occurrence of superconductivity in sulfides, selenides, tellurides of Pt-group metals. *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 2051–2057 (1965)
4. Tiwari, B., Goyal, R., Jha, R., Dixit, A., Awana, V.P.S.: PdTe: a 4.5 K type-II BCS superconductor. *Supercond. Sci. Technol.* **28**, 055008 (2015)
5. Amit, S.Y.: Heat capacity evidence for conventional superconductivity in the type-II Dirac semimetal PdTe₂. *Phys. Rev. B* **97**, 054515 (2018)
6. Jha, R., Goyal, R., Neha, P., Maurya, V.K., Srivastava, A.K., Gupta, A., Patnaik, S., Awana, V.P.S.: Weak ferromagnetism in a noncentrosymmetric BiPd 4 K superconductor. *Supercon. Sci. Technol.* **29**, 025008 (2016)
7. Zhao, K., Lv, B., Yu-Yi, X., Xi-Yu, Z., Deng, L.Z., Wu, Z., Chu, C.W.: Chemical doping and high-pressure studies of layered β -PdBi₂ single crystals. *Phys. Rev. B* **92**, 174404 (2015)
8. Pristáš, G., Orendáč, M., Gabáni, S., Kačmarčík, J., Gažo, E., Pribulová, Z., Correa-Orellana, A., Herrera, E., Suderow, H.,

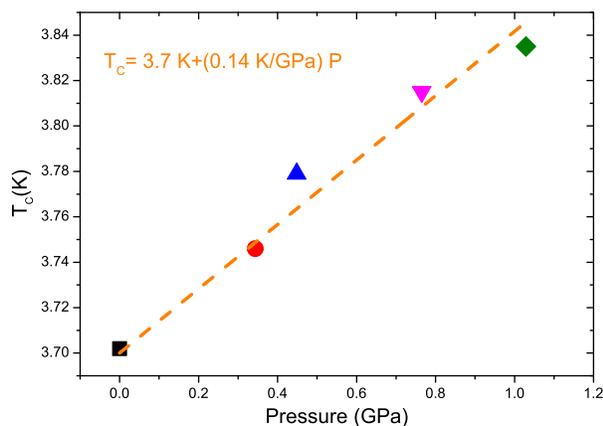


Fig. 8 (Color online) T_C as a function of pressure was plotted. Dashed line is the linear fit, where the slope is the change rate of T_C with pressure

- Samuely, P.: Pressure effect on the superconducting and the normal state of β -Bi₂Pd. *Phys. Rev.* **115**, 174404 (2018)
9. Wong, K.M., Cotts, E.J., Poon, S.J.: Upper critical fields in liquid-quenched metastable superconductors. *Phys. Rev. B* **30**, 1253–1259 (1984)
 10. Werthamer, N., Helfand, E., Hohenberg, P.C.: Temperature and purity dependence of the superconducting critical field, H_{C2} . III. Electron spin and spin-orbit effects. *Phys. Rev.* **147**, 295–302 (1966)
 11. Maki, K.: The magnetic properties of superconducting alloys II. *Phys.* **1**, 127–143 (1964)
 12. Maki, K.: Effect of pauli paramagnetism of magnetic properties of high-field superconductors. *Phys. Rev.* **148**, 362–369 (1966)
 13. Qi-guang, L., Duo, J., Zhi-yi, L., et al.: The research of superconductivity in the Ti-Pd system. *Acta Phys. Sin.* **32**, 534–538 (1983)
 14. Duo, J., Ming-Rong, M., Zhi-yi, L., et al.: Specific heat measurement for Ti-Pd alloys. *Acta Phys. Sin.* **33**, 413–418 (1984)
 15. Toby, B.H., Von Dreele, R.B.: GSAS-II: The genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. *J. Appl. Cryst.* **46**, 544–549 (2013)
 16. Clark, M.J., Smith, T.F.: Pressure Dependence of T_C for lead. *J. Low Tempe. Phys.* **32**, 405–503 (1978)
 17. Martínez-Piñeiro, E., Escudero, R.: Superconducting properties of FeSe_{0.5}Te_{0.5} under high pressure. *J. Supercond. Nov. Magn.* **29**, 891–896 (2016)
 18. Tari, A.: *The Specific Heat of Matter at Low Temperatures*. Imperial College Press, London (2003)
 19. Bardeen, J., Cooper, L.N., Schrieffer, J.R.: Theory of superconductivity. *Phys. Rev.* **108**, 59–76 (1957)
 20. McMillan, W.L.: Transition temperature of strong-coupled superconductors. *Phys. Rev.* **167**, 331–344 (1967)
 21. Fickket, F.R.: Standar for measurement of the critical fields of superconductors. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **90**, 95–103 (1985)
 22. Bakonyi, I., Ebert, H., Lichtenstein, A.I.: Electronic structure and magnetic susceptibility of the different structural modifications of Ti, Zr and Hf metals. *Phys. Rev. B* **48**, 7841–7849 (1993)
 23. Collings, E.W., Ho, J.C., Jaffee, R.I.: Superconducting transition temperature, lattice instability, and electron-to-atom ratio in transition-metal binary solid solution. *Phys. Rev. B* **5**, 4435–4449 (1972)
 24. Brant, N.B., Ginzburg, N.I.: Effect of high pressure on the superconducting properties of metals. *Sov. Phys. Usp.* **8**, 202–223 (1965)
 25. Bashkin, I.O., Tissen, V.G., Nefedova, M.V., Ponyatovsky, E.G.: Superconducting temperature of the ω -phase in Ti, Zr and Hf metals at high pressures. *Phys. C* **453**, 12–14 (2007)
 26. Gyanchandani, J.S., Gupta, S.C., Sikka, S.K., Chidambaram, R.: The equation of state and structural stability of titanium obtained using the linear muffin-tin orbital band-structure method. *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 301–305 (1990)
 27. Hamlin, J.J.: Superconductivity in the metallic elements at high pressures. *Phys. C* **514**, 59–76 (2015)

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Bibliografía

- [1] Skoskiewicz, T.: Superconductivity in the Palladium-Hydrogen and PalladiumNickel-Hydrogen Systems. Phys. Stat. Sol. (a) 11, K 123 (1972)
- [2] Stritzker, B., Buckel, W.: Superconductivity in the Palladium-Hydrogen and the Palladium-Deuterium Systems Z. Physik 257, 1 (1972). P- 1-8
- [3] P. Hertel: Superconductivity in PdH, PdD and PdAD Systems. Z Physik 268 (1974), P. 111-115.
- [4] Bardeen, J., Cooper, L.N., Schrieffer, J. R.: Theory of Superconductivity. Phys. Rev. **108** , 59-76 (1957)
- [5] J. E. Schiber: Superconductivity of Palladium Tritide. Solid State Commun. 52 , 837-838(1984)
- [6] Ashcroft, N. W. Metallic hydrogen: A high-temperature superconductor? Phys. Rev. Lett. 21, 1748–1750 (1968).
- [7] A. P. Drozdov, et al., Conventional Superconductivity at 203 Kelvin at High Pressures in the Sulfur Hydride System, Nature, 525, 73-76 (2015)
- [8] Olicón Hernandez, O. (2019). Efectos de substituciones en las propiedades electrónicas y magnéticas en el Fermion Pesado YbNi₂ (Tesis doctoral). IIM-UNAM, CDMX México.
- [9] Maeland A. J. and Libowitz G. G., Hydrogen Adsorption in some A₂B Intermetallic Compounds with the MoSi₂-Type Structure (C11_B), J. Less-Common Met., 74, 295-300 (1980)

- [10] Bowman R. C. et al., Comparison of Hydrogen Diffusion in Ti_2PdH_x with the Behavior for Ti_2CuH_x and Zr_2PdH_x , *J. Less-Common Met.*, 172-174, 643-648 (1991)
- [11] Dae-Bok Kang, Comparison of Bonding Characteristics of Hydrogen in Ti_2Pd and Pd_2Ti Alloys, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 32,1879-1883(2011)
- [12] Kamerlingh Onnes, H.: Further experiments with liquid helium. IV. The resistance of pure mercury at helium temperatures. *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden* (1911) 120, P. 3-5.
- [13] Meissner, W. und R. Ochsenfeld: *Naturwissenschaften* 21 (1933), P. 787-788.
- [14] Ctirab Uher: Thermal Conductivity of High- T_C Superconductors. *J. Supercond.* 3 (1990), P. 337-389.
- [15] Marsiglio F.: Eliashberg Theory: a short review. *Annals of Physics.* 417 (2020), 168102.
- [16] Cyrot, M.: Ginzburg-Landau Theory for superconductors. *Rep. Prog. Phys.* **36** , 103-158(1973)
- [17] Fickket, F.R.: Standar for Measurement of the Critical Fields of Superconductors. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **90**, 95-103 (1985)
- [18] Double, R., Hyden, S. M., Pengcheng Dai, Mook H. A., Thompson J. R., Frost C. D.: Direct observation of paramagnons in palladium. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 027207 (2010)
- [19] Akio Kawasaki, Satoshi Itoh, et al.: Deformation of Palladium by a Small External Stress during Hydrogen Absorption and Desorption, *Materials Engineer and Science A* (2012).
- [20] F. A. Lewis: The Palladium-Hydrogen System. *Platinum Metals Rev.* 1982, 26, (1), P. 20-27.
- [21] Poon, S.J.: Structural Dependence of the Superconducting Transition Temperature in Liquid-Quenched Alloys Based on the Group IV B Elements. *Solid State Commun.* **47**, 431-434 (1983)

- [22] Raub, Ch.J., Compton, V.B., Geballe, T.H., Matthias, B.T., Maita, J.P., Hull, G.: The occurrence of superconductivity in sulfides, selenides, tellurides of Pt-group metals. *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 2051-2057 (1965)
- [23] Tiwari, B., Goyal, R., Jha, R., Dixit, A., Awana, V.P.S.: PdTe: a 4.5 K type-II BCS superconductor. *Supercond. Sci. Technol.* **28**, 055008 (2015)
- [24] Amit, Singh, Y.: Heat capacity evidence for conventional superconductivity in the type-II Dirac semimetal PdTe₂. *Phys. Rev. B* **97**, 054515 (2018)
- [25] Jha, R., Goyal, R., Neha, P., Maurya, V. K., Srivastava, A.K., Gupta, A., Patnaik, S., Awana, V.P.S: Weak ferromagnetism in a noncentrosymmetric BiPd 4 K superconductor. *Supercon. Sci. Tehnol.* **29**, 025008 (2016)
- [26] Zhao, K., Lv, B., Xue Yu-Yi, Zhu Xi-Yu, Deng, L.Z., Wu, Z., Chu, C.W.: Chemical doping and high-pressure studies of layered β -PdBi₂ single crystals. *Phys. Rev. B* **92**, 174404 (2015)
- [27] Pristáš, G., Orendáč, Mat., Gabáni, S., Kačmarčík, J., Gažo, E., Pribulová, Z., Correa-Orellana, A., Herrera, E., Suderow, H., Samuely, P.: Pressure effect on the superconducting and the normal state of β -Bi₂Pd. *Phys. Rev.* **115**, 174404 (2018)
- [28] Maki, K.: The Magnetic Properties of Superconducting Alloys II. *Physics.* **1**, 127-143 (1964)
- [29] Maki, K.: Effect of Pauli Paramagnetism of Magnetic Properties of High-Field Superconductors. *Phys. Rev.* **148**, 362-369 (1966)
- [30] Werthamer, N. ., Helfand, E., Hohenberg, P.C.: Temperature and Purity Dependence of the Superconducting Critical Field, H_{C2} . III. Electron Spin and Spin-Orbit Effects. *Phys. Rev.* **147**, 295-302 (1966)
- [31] Wong, K.M., Cotts E.J., Poon, S.J.: Upper Critical Fields in Liquid-Quenched Metastable Superconductors. *Phys. Rev. B* **30**, 1253-1259 (1984)
- [32] Luo Qi-guang, Jin Duo, Liu Zhi-yi et al.: The Research of Superconductivity in the Ti-Pd System. *Acta Phys. Sin.* **32**, 534-538 (1983)

- [33] Jin Duo, Ma Ming-Rong, Liu Zhi-yi et al.: Specific Heat Measurement for Ti-Pd Alloys. *Acta Phys. Sin.* **33**, 413-418 (1984)
- [34] Kondorskiy, YE.I., Kostina, T.I., Medvedchikov, V.P., Kuskova, YU.A.: *Fiz. Met. Metalloved.* 48 (1979) 1158; *Phys. Met. Metallogr. (Engl. Transl.)* 48 (1981) 27
- [35] J. E. Van Dam, P. C. M. Gubbens : Some Low Temperatures Properties of Pd-Cr and Pt-Cr Alloys: A comparison with Pd-Ni. *Physics Letters* **44**, 523-524 (1973)
- [36] J. E. Van Dam, P. C. M. Gubbens, G. J. Van Den Berg : The Magnetic susceptibility of some of Pd-Cr and Pt-Cr Alloys. *Physica* **70**, 520-546 (1973)
- [37] T. Kemeny, B. Fogarassy, Sigurds Arajs, C. A. Moyer: Heat-Capacity studies of chromium-rich antiferromagnetic chromium-iron alloys. *Phys. Rev. B* **19**, 2975-2979 (1979) [35, 36, 37]
- [38] R. W. Cochrane, J. O. Strom-Olsen, Gwyn Williams: Magnetization and magnetoresistance of PdCr spin glasses . *J. Phys F: Metal Phys.* **9**, 1165-1173 (1979)
- [39] J. A. Mydosh: The hydrogenation of PdCr Alloys. *AIP Conference Proceedings.* **29**, 239-240 (1976)
- [40] B. Stritzker, High Superconducting Transition Temperatures in the Palladium- Noble Metal-Hydrogen System. *Z. Physik*, 268 , P. 261-264 (1974)
- [41] A. G. Kanapton: Palladium Alloys for Hydrogen Diffusion Membranes. *Platinum Metals Rev.* 1977, 21, (2), P 44-55.
- [42] Francesco Di Benedetto et al.: First evidence of natural superconductivity: Covellite, *Eur. J. Mineral.* 18, (2006), P. 283-287.
- [43] J. Albino Aguilar et al.: EDX analysis, microstructure und magnetic properties of CuS doping on Bi-2212 superconductors. *Physica* (2000), P. 593-596.
- [44] B. Raveau, Tapati Sarkar: Superconducting-like behavior of the layered Chalcogenides CuS and CuSe below 40 K. *Solid State Sciences* (2011), P. 1874-1878.

- [45] Gates-Rector, S. D. and Blanton, T. N., (2019). "The Powder Diffraction File: A Quality Materials Characterization Database" Powder Diffr.," 34, 352-60.
- [46] Martínez-Piñero, E., Escudero, R.: Superconducting Properties of FeSe_{0.5}Te_{0.5} Under High Pressure. J. Supercond. Nov. Magn. **29**,891-896 (2016)
- [47] Clark, M.J., Smith T.F.: Pressure Dependence of T_C for Lead. J. Low Tempe. Phys. **32**, 405-503 (1978)
- [48] Toby, B.H., Von Dreele, R.B.: GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. J. Appl. Cryst. **46**, 544-549 (2013)
- [49] Castro, A.A., Olincón, O., Escamilla R., Morales F.: Critical temperature and upper critical field of Li₂Pd_{3-x}Cu_xB (x=0.0, 0.1, 0.2) superconductors. Solid State Commun. . **255-256**, 11-14 (2017)
- [50] Brant N.B., Ginzburg, N.I.: Effect of High Pressure on the Superconducting Properties of Metals. Sov. Phys. Usp. **8** , 202-223 (1965)
- [51] Zaitsev A. G., Schneider R., Fuchs D., Beck A., Hott R.: Electronic Transport Properties of Superconducting FeSe Thin Films in a Magnetic Field. J. Phys.: Conf. Ser. **507**, 012054 (2014)
- [52] Tari, A.: The specific heat of matter at low temperatures. Imperial College Press, London (2003)
- [53] McMillan, W.L.: Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors. Phys. Rev. **167**, 331-344 (1967)
- [54] Bashkin, I.O., Tissen, V.G., Nefedova M.V., Ponyatovsky, E.G.: Superconducting temperature of the ω -phase in Ti, Zr and Hf metals at high pressures. Physica C **453**, 12-14 (2007)

- [55] Bakonyi, I., Ebert, H., Lichtenstein, A.I.: Electronic structure and magnetic susceptibility of the different structural modifications of Ti, Zr and Hf metals. *Phys. Rev. B* **48**, 7841-7849 (1993)
- [56] Collings, E.W., Ho, J.C., Jaffee, R.I.: Superconducting Transition Temperature, Lattice Instability, and Electron-to-Atom Ratio in Transition-Metal Binary Solid Solution. *Phys. Rev. B* **5**, 4435-4449 (1972)
- [57] Gyanchandani, J.S., Gupta, S.C., Sikka, S.K., Chidambaram, R.: The equation of state and structural stability of titanium obtained using the linear muffin-tin orbital band-structure method. *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 301-305 (1990)
- [58] Hamlin, J.J.: Superconductivity in the metallic elements at high pressures. *Physica C* **514**, 59-76 (2015)
- [59] Martínez-Piñero, E. (2016). Estudio del efecto de altas presiones en sistemas superconductores y magnéticos (Tesis doctoral). IIM-UNAM, CDMX México.
- [60] Gdaiem Mohamed Amara, Dhahri Ah, Dhahari J., Hlil E.K.: Correlation between magnetic and electronic properties based on the critical behavior of resistivity an percolation model of $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ polycrystalline. *RSC Adv.***7**, 10928-10938 (2017)
- [61] Gregory S.: Magnetic susceptibility of Oxygen Adsorbed on Graphite. *Phys. Rev. Lett.***40**, 723-725 (1978)