



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**“Estudio de las propiedades estructurales y superconductoras
de los diboruros del tipo MB_{2+x} , donde $M = Mo$ y Nb ”**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. EUGENIA PAOLA ARÉVALO LÓPEZ



TUTOR: Dr. Raúl Escamilla Guerrero AÑO: 2010



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado Asignado

PRESIDENTE: M. en C. María Asunción Castellanos Román

VOCAL: Dr. Lauro Bucio Galindo

VOCAL: Dr. Francisco Morales Leal

VOCAL: Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

SECRETARIO: Dr. Pablo de la Mora y Palomar Askinasy

SUSTENTANTE: Q. Eugenia Paola Arévalo López

TUTOR: Dr. Raúl Escamilla Guerrero

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Superconductividad A-103.

Depto. Materia Condensada y Criogenia.

Instituto de Investigaciones en Materiales.

Universidad Nacional Autónoma de México.

Presentación en congresos:

- **XVIII International Materials Research Congress.**

“Synthesis and characterization of MoB_{2+x} ”

E. P. Arévalo López y R. Escamilla Guerrero.

16-21 de agosto de 2009. Cancún, México.

Premiado con el 3^{er} lugar en la categoría de mejor presentación de póster.

- **LII Congreso Nacional de Física.**

“Síntesis y caracterización de los diboruros $\text{Nb}_{1-x}\text{Me}_x\text{B}_{2.5}$ (Me = Y, Zr y Mo)”

E. P. Arévalo López y R. Escamilla Guerrero.

26-30 de octubre de 2009. Acapulco, México.

- **Actividad académica “QuimiUNAM 2009”**

“Síntesis y caracterización de MoB_{2+x} ”

E. P. Arévalo López y R. Escamilla Guerrero.

18-20 de noviembre de 2009. México D. F., México.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme la formación como profesionalista, mi *alma mater*.

Al Dr. Raúl Escamilla Guerrero, asesor y director de esta tesis, a quien expreso mi más profundo agradecimiento por su apoyo y asesoría a lo largo de este trabajo.

A los miembros del Jurado por sus invaluable comentarios y correcciones, por enriquecer este trabajo.

Al M. en C. Carlos Cosio Castañeda por sus aportaciones, comentarios, enseñanzas e involucramiento a lo largo de mi camino en el fascinante mundo del estado sólido.

Al Dr. Ángel Moisés Arévalo López y al Q. Oliver Martínez Anaya por la ayuda, enseñanzas, aportaciones y observaciones en lo referente al refinamiento estructural.

Al Fis. Lázaro Huerta Arcos por las mediciones, la ayuda y los comentarios en lo referente a la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X.

Al Dr. Roberto Escudero Derat y al Dr. Eduardo Verdín López por las enseñanzas y mediciones de magnetización.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico recibido.

A mi familia: Humberto, Ángeles, Ruy, Ángel, Humberto, Mariel y Rosario, por el cariño, comprensión, cuidado, enseñanza, amistad y sobre todo por el amor y apoyo a lo largo de esta fascinante experiencia: la vida. Sin ustedes nada de esto se habría logrado.

A todos aquellos que están presentes en mi vida y en mi corazón.

A MIS MÁS GRANDES MAESTROS: ÁNGELES Y HUMBERTO.

A MI BIMBO, POR ENSEÑARME A AMAR.

Índice

1	Introducción	1
1.1	Referencias	4
2	Antecedentes	5
2.1	Consideraciones generales	5
2.2	Boruros metálicos	10
2.3	Tipos de estructuras de los boruros	12
2.3.1	Cristalografía de MeB_2 ; Me: Mg, Mo y Nb	14
2.4	Diagrama de fases Mo-B	15
2.5	Diagrama de fases Nb-B	17
2.6	Referencias	19
3	Desarrollo Experimental	23
3.1	Preparación de muestras	23
3.1.1	Diboruro de molibdeno, MoB_2	23
3.1.2	Diboruros de molibdeno, MoB_{2+x}	24

3.1.3 Diboruros de niobio, NbB _{2.5}	24
3.1.4 Diboruros de niobio dopados con molibdeno, Nb _{1-x} Mo _x B _{2.5}	25
3.1.5 Diboruros de niobio dopados con itrio, Nb _{1-x} Y _x B _{2.5}	25
3.2 Tratamientos térmicos	26
3.2.1 Horno de arco	26
3.2.2 Atmósfera de argón en horno tubular	28
3.3 Técnicas de caracterización	29
3.3.1 Difracción de rayos X	29
3.3.2 Refinamiento estructural	31
3.3.3 Mediciones de propiedades magnéticas (ZFC y FC)	33
3.4 Referencias	35
4 Resultados y Discusión	37
4.1 Caracterización estructural	38
4.1.1 Diboruro de molibdeno, MoB ₂	38
4.1.2 Diboruros de molibdeno, MoB _{2+x}	40
4.1.3 Diboruros de niobio, NbB _{2.5}	49
4.1.4 Diboruros de niobio dopados con molibdeno, Nb _{1-x} Mo _x B _{2.5}	56
4.1.5 Diboruros de niobio dopados con itrio, Nb _{1-x} Y _x B _{2.5}	67
4.2 Propiedades magnéticas	79
4.2.1 Diboruros de molibdeno, MoB _{2+x}	79
4.2.2 Diboruros de niobio, NbB _{2.5}	84
4.2.3 Diboruros de niobio dopados con molibdeno, Nb _{1-x} Mo _x B _{2.5}	88
4.2.4 Diboruros de niobio dopados con itrio, Nb _{1-x} Y _x B _{2.5}	91
4.3 Referencias	97

5 Conclusiones 99

Apéndice 1 103

A1.1 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X 103

A1.2 Diboruros de niobio dopados con molibdeno, $Nb_{1-x}Mo_xB_{2.5}$ 107

A1.3 Diboruros de niobio dopados con itrio, $Nb_{1-x}Y_xB_{2.5}$ 110

A1.4 Referencias 115

Apéndice 2 117

A2.1 Fichas de la base de datos ICSD 117

1

Introducción

El descubrimiento de la superconductividad en el compuesto binario MgB_2 ha generado un gran interés a nivel mundial en lo referente a su síntesis y a sus propiedades físicas y químicas. Las principales características de este compuesto son: a) presenta una alta temperatura crítica (39 K^1) y b) exhibe propiedades anisotrópicas debidas a que su estructura cristalina está caracterizada por capas de boro y magnesio.

Existen muchos diboruros de metales de transición MB_2 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Hf}$ y Ta) con la misma estructura cristalina que el MgB_2 , hexagonal con grupo espacial $\text{P6}/\text{mmm}$; sin embargo, estos no presentan una transición al estado superconductor por arriba de 0.42 K^2 . Los diboruros de metales de transición del bloque $3d$ ($\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$) no muestran superconductividad, sin embargo, los del bloque $4d$ ($\text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Hf}$ y Ta) han causado mucha controversia ya que en algunos casos, grupos de investigación han reportado superconductividad^{3, 4} mientras que otros no la observan^{2, 5, 6}, aunado a esto las discrepancias entre las temperaturas de transición reportadas en los materiales superconductores difieren demasiado. Con la finalidad de esclarecer, en la medida de lo posible, algunas de estos desacuerdos sobre la existencia de superconductividad en los diboruros de metales de transición $4d$ se ha elegido trabajar con diboruros a base de molibdeno y niobio.

A través de un estudio sistemático, desde la síntesis a presión atmosférica hasta la caracterización por diferentes técnicas experimentales se propone estudiar a los compuestos binarios MoB_2 y $\text{NbB}_{2.5}$. Para el caso de MoB_2 dicho estudio se llevará a cabo a través de un exceso de boro con el fin de inducir superconductividad en este tipo de materiales. Para el $\text{NbB}_{2.5}$ el estudio consiste en la sustitución de metales de transición 4

d, en particular itrio y molibdeno, con la finalidad de observar su efecto sobre la estructura cristalina, es decir parámetros de red, longitudes de enlace, ángulos de enlace, y la superconductividad.

Una de las hipótesis de este trabajo es, en primer lugar, que el exceso de boro en el diboruro de molibdeno inducirá superconductividad, y en segundo lugar, que la temperatura crítica del diboruro $NbB_{2.5}$ se incrementa debido a la expansión del eje *c* de la estructura cristalina.

De forma general nuestro objetivo es efectuar cambios en la estructura cristalina de los compuestos MoB_{2+x} , mediante la modificación estequiométrica de boro ($0.5 \leq x \leq 1.0$) y $NbB_{2.5}$, mediante sustituciones de niobio por otros metales de transición (Mo, Y), con la finalidad de inducir superconductividad.

Particularmente los objetivos de este trabajo son:

1. Sintetizar mediante la técnica de horno de arco los compuestos de tipo MoB_{2+x} donde $0.5 \leq x \leq 1.0$, buscando sintetizar la fase hexagonal.
2. Mediante el método convencional de estado sólido sintetizar los compuestos $NbB_{2.5}$ y sus correspondientes soluciones sólidas $Nb_{1-x}M_xB_{2.5}$, donde $M = Y$ y Mo y $0.0 \leq x \leq 0.10$.
3. Caracterizar la estructura cristalina con la técnica de difracción de Rayos X y efectuar el refinamiento por el método de Rietveld con la finalidad de observar las variaciones estructurales en los diferentes compuestos sintetizados.
4. Estudiar el comportamiento magnético para los diferentes diboruros en el intervalo de 2 a 15 K.
5. Establecer, de ser posible, alguna relación entre el contenido de boro y las propiedades exhibidas por los diferentes compuestos.

En el segundo capítulo se efectúa una reseña histórica del fenómeno de superconductividad y de los diboruros metálicos, se analizan los diagramas de fases que en particular atañen a la síntesis realizada en esta tesis. Así mismo se consideran las propiedades cristalográficas de los diboruros metálicos y las propiedades superconductoras que presentan este tipo de compuestos.

En el tercer capítulo se trata el desarrollo experimental de la tesis. Se detallan la síntesis y los tratamientos térmicos a los cuales fueron sometidas las muestras de MoB_2 y $NbB_{2.5}$, los métodos de identificación utilizados para describir a los diferentes sistemas, partiendo de

la caracterización estructural por medio de la difracción de rayos X de polvos; y finalmente se lleva a cabo una descripción de las mediciones de las propiedades magnéticas.

En el cuarto capítulo se muestran los resultados y la discusión de estos. Inicialmente se presentan los difractogramas de rayos X con sus respectivos refinamientos por el método de Rietveld y posteriormente se efectúa un análisis en lo referente a las características estructurales, las cuales se ven modificadas debido a los diferentes tratamientos térmicos y estequiométricos. Finalmente se muestran los resultados obtenidos de las mediciones de magnetización (propiedades magnéticas), considerando en esta última sección la discusión en función del porcentaje atómico del contenido de niobio y boro obtenidos mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos X.

Por último, en el capítulo final de la tesis se manifiestan las conclusiones sobre el trabajo de investigación realizado.

1.1 Referencias

¹ Nagamatsu, J.; Nakagawa, N.; Muranaka, T.; Zenitani, Y.; Akimitsu, J. *Nature* **2001**, *410* (6824), 63-64.

² Gasparov, V. A.; Sidorov, N. S.; Zver'kova, I. I.; Kulakov, M. P. *JETP Lett.* **2001**, *73* (10), 532-535.

³ Hulm, J. K.; Matthias, B. T. *Phys. Rev.* **1951**, *82* (2), 273-274.

⁴ Cooper, A. S.; Corenzwit, E.; Longinotti, L. D.; Matthias, B. T.; Zachariasen, W. H. *P. Nat. Acad. Sci. USA* **1970**, *67* (1), 313-319.

⁵ Kempter, C. P.; Fries, R. J. *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 1994-1995.

⁶ Kiessling, R. *Acta Chem. Scand.* **1947**, *1*, 893-916.

2

Antecedentes

2.1 Consideraciones generales

El estudio de las propiedades de la materia a bajas temperaturas ha proporcionado grandes avances científicos y tecnológicos. Desde la licuefacción del helio, en 1908 por el físico Heike Kamerlingh Onnes, se abrió la posibilidad de estudiar las propiedades físicas de sistemas puros, aleaciones o materiales complejos a temperaturas tan bajas como 1.7 K.

Uno de los descubrimientos más sorprendentes del siglo XX fue llevado a cabo por Heike Kamerlingh Onnes y Gilles Holst quienes al medir el comportamiento eléctrico del mercurio en función de la temperatura observaron que la resistividad eléctrica en el metal desaparecía abruptamente a una temperatura de 4.15 K, cuando en realidad lo que esperaban era que esta disminuyera gradualmente hasta cero y así obtener el conductor perfecto. Pronto se percataron de la existencia de un nuevo estado del mercurio, caracterizado en aquel momento por una conducción perfecta, al cual se le llamó estado superconductor.

Con el descubrimiento de la superconductividad los investigadores se dedicaron a estudiar, en primera instancia, el comportamiento eléctrico en función de la temperatura de los elementos en su estado elemental; encontraron que la mayoría de ellos, al aplicarles un flujo magnético externo y ser enfriados por debajo de una temperatura

crítica de transición al estado superconductor, T_c , presentaban una cancelación del flujo magnético en su interior. Así los científicos estudiaron las propiedades magnéticas a bajas temperaturas y en 1933 W. Meissner y R. Oschenfeld hallaron experimentalmente que un superconductor no permite que exista un campo de inducción magnética en su interior, es decir, pasa a un estado diamagnético perfecto¹.

Si tuviéramos un conductor perfecto bajo un campo magnético externo aplicado antes de que se volviera un conductor perfecto, el flujo de campo magnético generado por corrientes inducidas quedaría atrapado en el interior, inclusive si el campo fuera removido. Para el caso de los superconductores clásicos, si se aplica un campo magnético y después se enfría al material por debajo de su T_c , el flujo magnético es excluido del material, teniéndose que el campo magnético es igual a cero. Si la intensidad del campo aplicado se encuentra por debajo de cierto valor crítico H_c , campo magnético crítico, el campo magnético aplicado origina corrientes superficiales en el material generando un campo que anula por completo al primero, por lo tanto se tiene que las líneas de flujo del campo aplicado no pueden atravesar el material; esta es una explicación sencilla de lo que se conoce como efecto Meissner, el cual explica el fenómeno de la levitación magnética.

Varios sistemas superconductores como el vanadio, niobio y tecnecio, muchas aleaciones y los cerámicos superconductores, permiten la penetración del flujo magnético aún en campos magnéticos de intensidad intermedia; esta penetración incrementa con la magnitud del campo magnético hasta que a un cierto valor el campo provoca la reaparición del estado superconductor, este corresponde al valor del campo crítico, es decir, se tienen dos campos críticos. Estos materiales que permiten una penetración parcial del campo magnético (y que aún son superconductores pero no diamagnetos perfectos), son llamados superconductores de tipo II. Cuando son expuestos ante campos magnéticos de intensidad intermedia el campo los penetra parcialmente, consiguiendo un estado llamado estado mixto, el bulto del material sigue siendo un superconductor (resistencia igual a cero) pero a través del mismo existen filamentos de material en estado normal que se orientan paralelos al campo magnético externo y que sirven como conductos para la penetración de las líneas del campo magnético externo, a estos filamentos de estado normal se llaman líneas de vórtices.

Los superconductores se caracterizan por un campo magnético H dependiendo del material, para campos mayores a éste el estado superconductor desaparece. En la figura 2.1 se muestra la dependencia del campo magnético en función de la temperatura, cabe resaltar que en los superconductores tipo I el H_c (figura 2.1 a) es menor que para los materiales superconductores tipo II (figura 2.1 b), debido a esto es que los superconductores tipo II son apropiados para muchas aplicaciones tecnológicas.

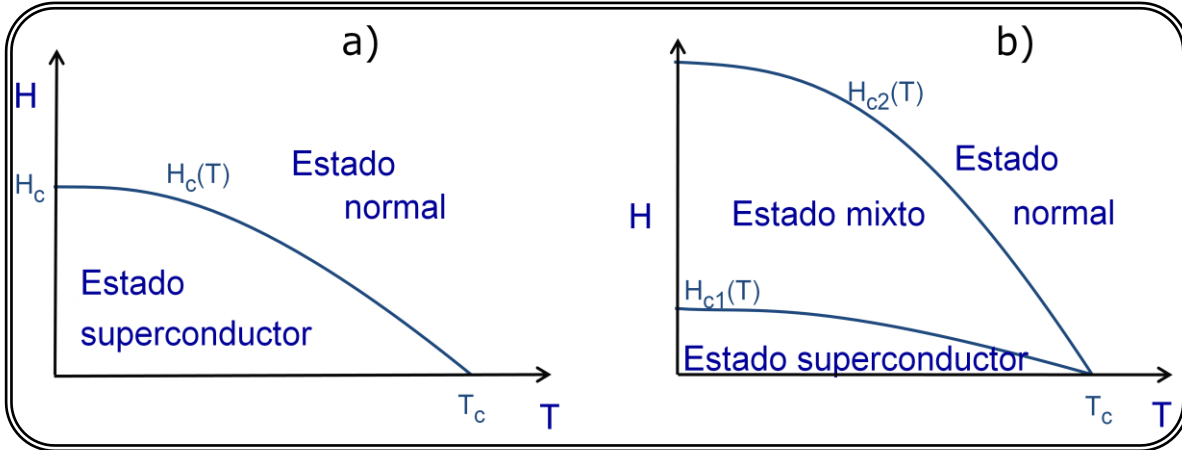


Figura 2.1 Campo magnético crítico en función de la temperatura para: a) superconductores tipo I y b) superconductores tipo II.

El descubrimiento del efecto Meissner pudo poner de manifiesto la naturaleza del estado superconductor, es decir, un material superconductor no sólo es un conductor perfecto sino que es un estado de la materia caracterizado por la resistencia eléctrica nula y el diamagnetismo perfecto.

El hallazgo experimental de la superconductividad dio paso a que los físicos teóricos también desarrollaron importantes teorías, en un principio fenomenológicas como la teoría de los hermanos London en 1935 y quince años más tarde la teoría de Ginzburg y Landau la cual tuvo una gran contribución en la comprensión del fenómeno de la superconductividad.

Para 1956 la formulación teórica a nivel microscópico de Bardeen, Cooper y Schrieffer brindó una buena respuesta a las observaciones experimentales hasta ese momento realizadas. El modelo BCS está basado en la existencia de un potencial atractivo entre dos electrones, esta consideración se encuentra fundamentada por los trabajos de Frölich sobre el efecto isotópico de conducción² y los trabajos del mismo Cooper sobre pares electrónicos³. En el modelo BCS se describe cómo el estado superconductor depende de los electrones de conducción y de las vibraciones de la red cristalina (fonones). A pesar de la repulsión coulombiana (corte alcance) un par de electrones se atraen entre sí por causa del acoplamiento electrón-fonón, es decir, existe una polarización de la red cristalina debido al paso de un electrón, produciendo así que los iones con carga positiva sean desplazados discretamente de su posición original, finalmente se genera una nube positiva alrededor del electrón y así, al pasar instantáneamente otro electrón, éste último siente una atracción por el primero (el causante de la polarización) generándose así un par

de Cooper (largo alcance), el cual es considerado como el causante del fenómeno de la superconductividad⁴.

En 1962 se tuvo otro avance teórico importante por B. D. Josephson, quien predijo que la corriente eléctrica fluiría por efecto túnel entre dos materiales superconductores que se encontraran separados por una delgada capa de aislante o de un material no superconductor. A este efecto se le conoce como efecto Josephson y ha sido empleado en dispositivos electrónicos sofisticados.

Para 1973 se logró elevar la temperatura crítica hasta los 23 K con el Nb_3Ge ⁵ y por muchos años fue este compuesto el que presentó la mayor T_c ; en la figura 2.2 a) se muestra la temperatura crítica (K) obtenida para diferentes elementos y compuestos en función del tiempo. Sin embargo fue hasta 1986 con el descubrimiento de los superconductores de alta temperatura crítica (HTSC) por G. Bednorz y A. Müller⁶ que se dio a conocer el hallazgo de un material cerámico, sistema formado por La-Ba-Cu-O, que presenta una temperatura crítica muy por encima de las inclusive predichas por la ecuación para T_c propuesta por Bardeen, Cooper y Schrieffer⁷. Se observó que los nuevos cupratos superconductores eran muy diferentes a todos los superconductores antes descubiertos, no sólo en la composición y estructura cristalina, sino también, posiblemente, en el mecanismo de interacción que conduce al estado superconductor.

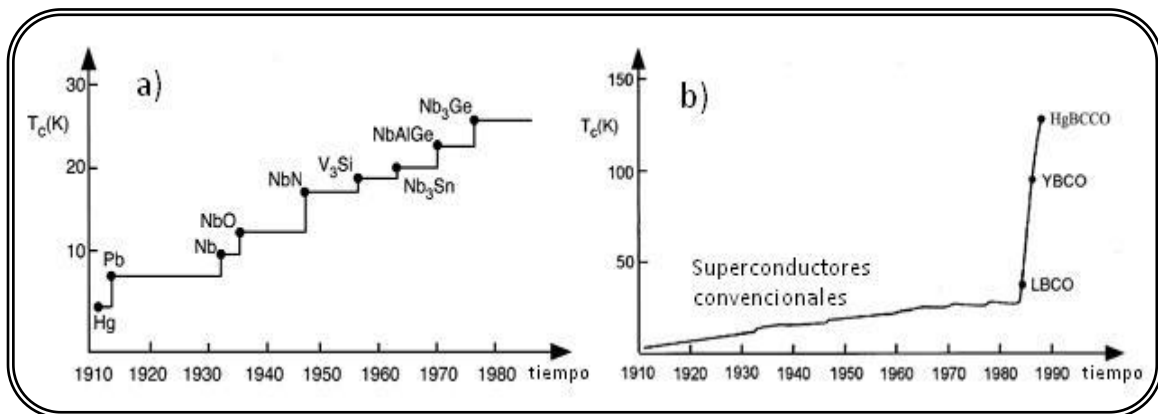


Figura 2.2 a) Historia de la temperatura de transición durante los primeros 70 años después del descubrimiento de la superconductividad en 1911. b) Cupratos superconductores de alta temperatura crítica: $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ $T_c = 35$ K (LBCO), $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ $T_c = 92$ K (YBCO) y $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ $T_c = 135$ K (HgBCCO). Tomado de Superconductivity, Conventional and Unconventional Superconductors⁸.

Con el descubrimiento de los cupratos superconductores de alta temperatura crítica se inició una nueva etapa en la búsqueda de materiales a base de óxidos metálicos, así para

1987 se alcanzaron temperaturas críticas tan altas como la del YBCO de 93 K a presión ambiente⁹. Actualmente los cerámicos superconductores con mayor T_c son los cupratos de mercurio, sintetizados en 1993 por Putlin *et al.*¹⁰ con estequiometría $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ (Hg-1201) $T_c = 94$ K. Para el compuesto $\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ ¹¹ sintetizado a presión ambiente se ha logrado obtener una temperatura crítica de 138 K.

En las últimas décadas se han descubierto superconductores con características muy interesantes, por ejemplo C. Paracchini *et al.*¹² encontraron que el compuesto $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ presenta superconductividad a 30 K, con la peculiaridad de ser el primer superconductor de alta temperatura crítica que no contiene cobre. Asimismo, S. Reich y Y. Tsabba en 1999 reportaron la coexistencia de magnetismo y superconductividad (91 K) en el $\text{Na}_{0.05}\text{WO}_3$ ¹³.

En el 2001, Akimitsu *et al.*¹⁴ encontraron que el diboruro de magnesio, MgB_2 , presenta superconductividad a 39 K, a raíz de este descubrimiento se reactivó el interés en materiales que contienen no metales ligeros en su composición, en especial el boro y el carbono.

En el mismo año se descubrió la primera perovskita superconductora intermetálica MgCNi_3 , $T_c \approx 8$ K¹⁵. Además de que no contiene oxígeno, el hecho de que la superconductividad ocurra en lugar del ferromagnetismo en un compuesto que contiene demasiado níquel, es una de las sorpresas que este material ha ofrecido para mayores consideraciones.

Uno de los hallazgos más importantes de la última década corresponde a ciertos compuestos laminares basados en hierro de coordinación tetraédrica, que presentan una temperatura crítica de transición al estado superconductor de 26 K¹⁶. Uno de los primeros compuestos de este tipo de familia es el LaOFeP en el que capas de óxido de lantano ($\text{La}^{3+}\text{O}^{2-}$) alternan con capas *pnictide*^a de hierro ($\text{Fe}^{2+}\text{P}^{3-}$), en donde el Fe se encuentra en los sitios tetraédricos de iones P^{3-} . El descubrimiento de un material superconductor a base de hierro ha generado gran interés en los mecanismos y manifestaciones de superconductividad, el hecho de que la superconductividad aparezca en competencia con un estado fundamental antiferromagnético sugiere que la interacción responsable del apareamiento sea no-convencional. Dentro de esta familia de nuevos superconductores de alta temperatura crítica se encuentra el $\text{LaFeAsO}_{0.89}\text{F}_{0.11}$ ¹⁷, el cual exhibe fluctuaciones antiferromagnéticas fuertes lo cual podría ser de gran importancia para aplicaciones que impliquen altos campos magnéticos.

^a Grupo del nitrógeno, del griego *πνίγειν pnigein* sofocar, una propiedad del nitrógeno; las dos primeras letras representan a los pnictogens más comunes: P fósforo y N nitrógeno.

Los sistemas a base de Fe-As descubiertos en los últimos dos años, como REOFeAs, AFe₂As₂ y LiFeAs, presentan estructuras en capas FeAs hechas por complejos de FeAs₄; estas capas son los elementos estructurales primordiales que determinan las propiedades electrónicas de este tipo de materiales. A pesar de que los sistemas REOFeAs, AFe₂As₂ y LiFeAs presentan diferentes estructuras cristalinas todos muestran estructuras electrónicas similares, debidas principalmente a la existencia de los planos FeAs. Como se mencionó anteriormente, estos sistemas combinan altas temperaturas de transición con un mecanismo de superconductividad parecido al de los cupratos superconductores; en ambos casos los compuestos iniciales son antiferromagnéticos, al doparlos químicamente la temperatura de orden magnético decrece bruscamente y los materiales se convierten en superconductores.

2.2 Boruros Metálicos

Entre 1950 y 1970 se tuvo gran auge en la investigación de compuestos intermetálicos. Durante estas décadas el número de materiales refractarios a base de boruros de metales de transición se incrementó, debido principalmente a las propiedades físicas y mecánicas que presentan, muchas de las cuales en aquellos años ya se tenían bien estudiadas¹⁸. Los diboruros de metales de transición presentan una combinación de propiedades únicas como estabilidad química, puntos de fusión muy elevados (normalmente más elevados que el punto de fusión del metal del cual está hecho), gran dureza, alta conductividad térmica y baja resistividad eléctrica¹⁹.

Para los años 70's se habían descubierto gran cantidad de intermetálicos superconductores, desafortunadamente no se habían encontrado diboruros con estructura hexagonal C32 que presentasen una temperatura crítica por arriba de 1 K²⁰.

La síntesis de diboruros basados en elementos de transición con estequiometría MB₂, donde M = Ru, Os²¹, Ir²², Ti, Zr, Hf, V, Ta¹⁷, Cr²³, Mo, Nb, W²⁴, Th²⁵, se efectuó durante varios años, sin embargo los intentos por descubrir superconductividad en estos materiales fueron infructuosos. Finalmente en 1970, el grupo de Cooper²⁰ logró sintetizar diboruros superconductores a base de molibdeno y niobio con temperaturas críticas muy por encima de las alcanzadas hasta ese momento para compuestos intermetálicos de este tipo, con estructura tipo AlB₂.

Para los diboruros MoB_2 y el NbB_2 encontraron que no se tiene una transición superconductor; sin embargo, al agregar un exceso de boro, de tal manera que la estequiometría corresponda a $\text{MoB}_{2.5}$ y $\text{NbB}_{2.5}$, ello conlleva al aumento del parámetro c y finalmente al incremento en el volumen de la celda unitaria, lo cual propicia la presencia de una transición superconductor con temperaturas de 7.45 y 6.4 K, respectivamente²⁰.

Después de una década del descubrimiento de los HTSC, Akimitsu *et al.*¹⁴ reportaron superconductividad a 39 K en el MgB_2 , con estructura cristalina sencilla y características muy interesantes, siendo su estructura electrónica bien descrita por métodos convencionales de la teoría de bandas^{26,27,28}.

Debido al estudio del mecanismo de superconductividad en otros compuestos intermetálicos que se llevó a cabo durante las décadas de los 50's, 60's y 70's fue posible describir las propiedades físicas básicas del MgB_2 en tan solo año y medio. Una de las características más interesantes, además de su alta temperatura crítica, es que la superconductividad en este diboruro es mediada por la interacción electrón-fonón²⁹, lo cual es de gran importancia ya que para estos existe toda una teoría microscópica que explica las propiedades superconductoras de manera cuantitativa, la teoría BCS⁷.

En el caso de otros diboruros, mucha controversia existe sobre la presencia de superconductividad. Por ejemplo, el diboruro de tántalo estequiométrico, TaB_2 , ha sido reportado como superconductor a 9.5 K por Kaczorowski *et al.*³⁰ mientras que Gasparov *et al.*³¹ lo caracterizan como no superconductor.

El diboruro de molibdeno, MoB_2 , con estructura hexagonal es un compuesto termodinámicamente inestable, sólo existe por arriba de los 1500 °C, y no puede mantenerse a temperatura ambiente sin haber sido tratado mediante métodos especiales de enfriamiento brusco (quenching). Este tipo de materiales en composiciones nominales no presenta superconductividad, sin embargo al introducir un exceso de boro, se obtiene un material no estequiométrico con estructura tipo AlB_2 que presenta superconductividad a 7.45 K. La fase $\text{MoB}_{2.5}$ (Mo_2B_5) es un material termodinámicamente estable y presenta una estructura cristalina romboedral, la cual no es superconductor por arriba de 2 K³². Para el diboruro de molibdeno no se tiene reportada ninguna fase pura, en general se presenta la fase hexagonal con trazas de fase romboedral; la fase que conlleva al estado superconductor es la fase hexagonal, la cual requiere de mayor temperatura de síntesis así como mayor contenido de boro.

Se tiene reportado que sustituciones parciales de molibdeno por otros metales producen superconductores más estables, en particular al dopar con zirconio se incrementa la temperatura crítica hasta 11.2 K²⁰. En el 2002 Muzzy *et al.*³³ reportaron las propiedades

estructurales y superconductoras de diboruros de molibdeno con estructura tipo AlB_2 estabilizados con zirconio, encontraron que la fase tipo AlB_2 se vuelve inestable en el sistema después de una temperatura de síntesis de 1200 °C; sin embargo no observan una transición superconductoras por arriba de los 8.3 K.

La superconductividad del diboruro de niobio ha sido tema de debate durante muchos años. En 1951 Hulm y Matthias³⁴ reportaron que las aleaciones deficientes de boro ($NbB_{1.94}$) son superconductoras con una $T_c = 1.2$ K, descubrimientos que fueron confirmados por Zeigler y Young dos años más tarde³⁵. En 1970 Cooper *et al.* reportaron transiciones superconductoras con una T_c de 6.4 K en composiciones con exceso de boro: $NbB_{2.5}$. En el caso del NbB_2 Cooper *et al.*²⁰ reportan que no es superconductor mientras que en 1979 los estudios realizados por Leyarovska *et al.*³⁶ indican la presencia de superconductividad con una T_c de 0.62 K y en el 2002 Kotegawa *et al.*³⁷ reportan en el mismo compuesto superconductividad a 5 K. Estudios más recientes sobre la variación estequiométrica de boro en este tipo de sistemas muestran que la temperatura crítica puede ser elevada hasta 9.8 K cuando la relación B/Nb corresponde a 2.34³⁸.

2.3 Tipos de estructuras de los boruros

Los boruros de metales de transición presentan una gran variedad de tipos de estructuras cristalinas como cúbica (Fm-3m), tetragonal (I4/mcm), hexagonal (P6/mmm) y romboedra (R-3mH) dependiendo de la estequiometría y la estabilidad de la fase para cada boruro pueden formar fases en el intervalo de Me_3B a MeB_{12} e inclusive MeB_n ($n \geq 66$). Las fases más frecuentes son las que corresponden a Me_2B , MeB , MeB_2 y MeB_6 ; también existen otras que se obtienen raramente como Me_5B_2 , Me_5B_3 , Me_5B_4 , MeB_3 y MeB_{12} . En la figura 2.3 se muestran algunos ejemplos de las estructuras que presentan los diferentes boruros.

Al parecer ningún metal de transición es capaz de cubrir todo el intervalo de fases que pueden presentar los boruros, lo que es un hecho es que los diboruros MeB_2 pueden formarse a partir de diferentes clases de metales, ya sea con metales alcalinos, alcalinotérreos o de transición. Entre los boruros de tierras raras los que menos se han explorado son los diboruros, debido primordialmente a que son difíciles de obtener en

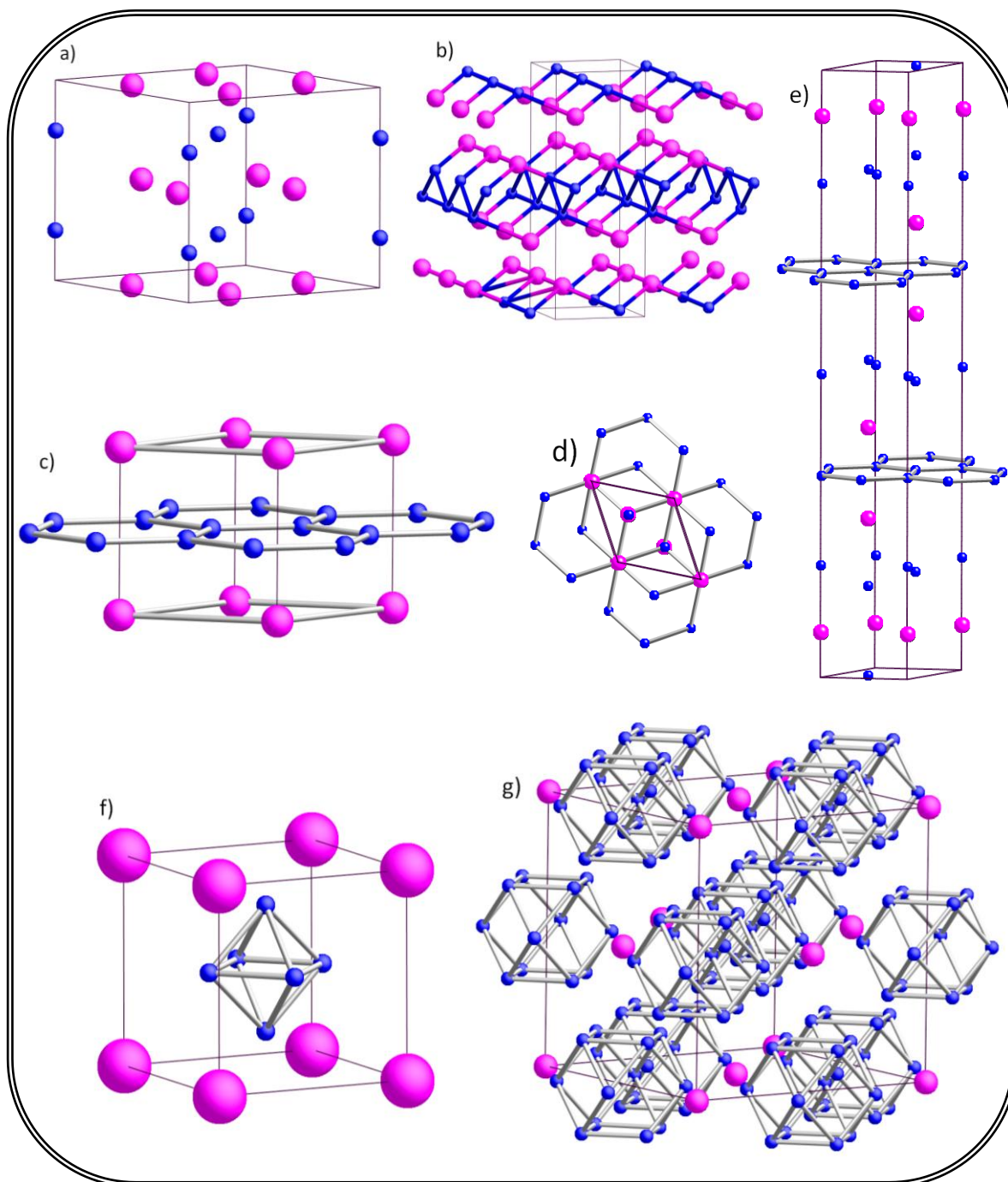


Figura 2.3 Se muestran las estructuras cristalinas que pueden presentar diferentes boruros, los átomos de color azul corresponden al boro y los de color rosa al metal. a) Estructura cristalina del W_2B con simetría $I4/mcm$ (G. E. 140, ICSD: 02-4279³²), b) estructura cristalina del boruro de cromo CrB con simetría $Cmcm$ (G. E. 63, ICSD: 04-4249³⁹), c) muestra al MgB_2 con simetría $P6/mmm$ (G. E. 191, ICSD: 09-3925⁴⁰), d) y e) corresponden al W_2B_5 , desde diferentes perspectivas, con grupo espacial romboedro $R-3mH$ (G. E. 166, ICSD: 02-0326⁴¹), f) estructura cristalina del LaB_6 con simetría $Pm-3m$ (G. E. 221, ICSD: 15-2466⁴²), por último g) estructura cristalina del ZrB_{12} con simetría $Fm-3m$ (G. E. 225, ICSD: 40-9634⁴³).

fase pura, el problema de obtener una mezcla de fases es que las propiedades eléctricas, magnéticas y termodinámicas del material pueden verse afectadas.

2.3.1 Cristalografía de MeB_2 ;

Me: Mg, Mo y Nb.

Dentro de los diboruros de metales de transición la mayoría presentan la estructura tipo AlB_2 , con grupo espacial $P6/mmm$ (número de G. E. 191, figura 2.4 a). En esta estructura el metal y los átomos de boro se encuentran en un arreglo de capas alternadas perpendicularmente al plano c (figura 2.4 b). De acuerdo con la notación propuesta por Kiessling³², la secuencia de apilamiento es ...AHAHAHAH..., en donde A denota las capas planas del metal y H las capas planas de boro. La capa H es plana y presenta redes continuas de anillos de seis miembros de boro que son similares a las capas de átomos de carbono que se encuentran en el grafeno, comúnmente llamadas panales de abeja (figura 2.4 c). Los átomos de metal que se encuentran en las capas A ocupan las posiciones por arriba y por debajo de los centros de los hexágonos formados por el boro, generándose así un empaquetamiento compacto de capas del metal.

Los átomos del metal se localizan debajo de los centros de los hexágonos de boro y cada átomo metálico tiene como vecinos cercanos a 12 átomos de boro equidistantes, de los cuales seis se encuentran por debajo y seis por arriba del átomo del metal y, además tiene seis vecinos equidistantes del mismo metal en el plano. En las capas de boro, donde los átomos están ordenados en un arreglo tipo grafeno, cada átomo de boro tiene como vecinos cercanos a tres átomos de boro en el mismo plano.

Con respecto a los diboruros de metales de transición se tiene que al incrementar el llenado de la capa d del metal la estructura se vuelve mucho más inestable; esta disminución en estabilidad puede ser atribuida al aumento de la fuerte interacción anti-enlace de los orbitales d_z^2 del metal⁴⁴, la cual puede reducirse por la formación de estructuras más complejas y que normalmente son más estables que el diboruro, como es el caso del diboruro de molibdeno el cual es complicado de obtener como fase pura y normalmente se presenta con trazas de la fase romboedral Mo_2B_5 ⁴⁵.

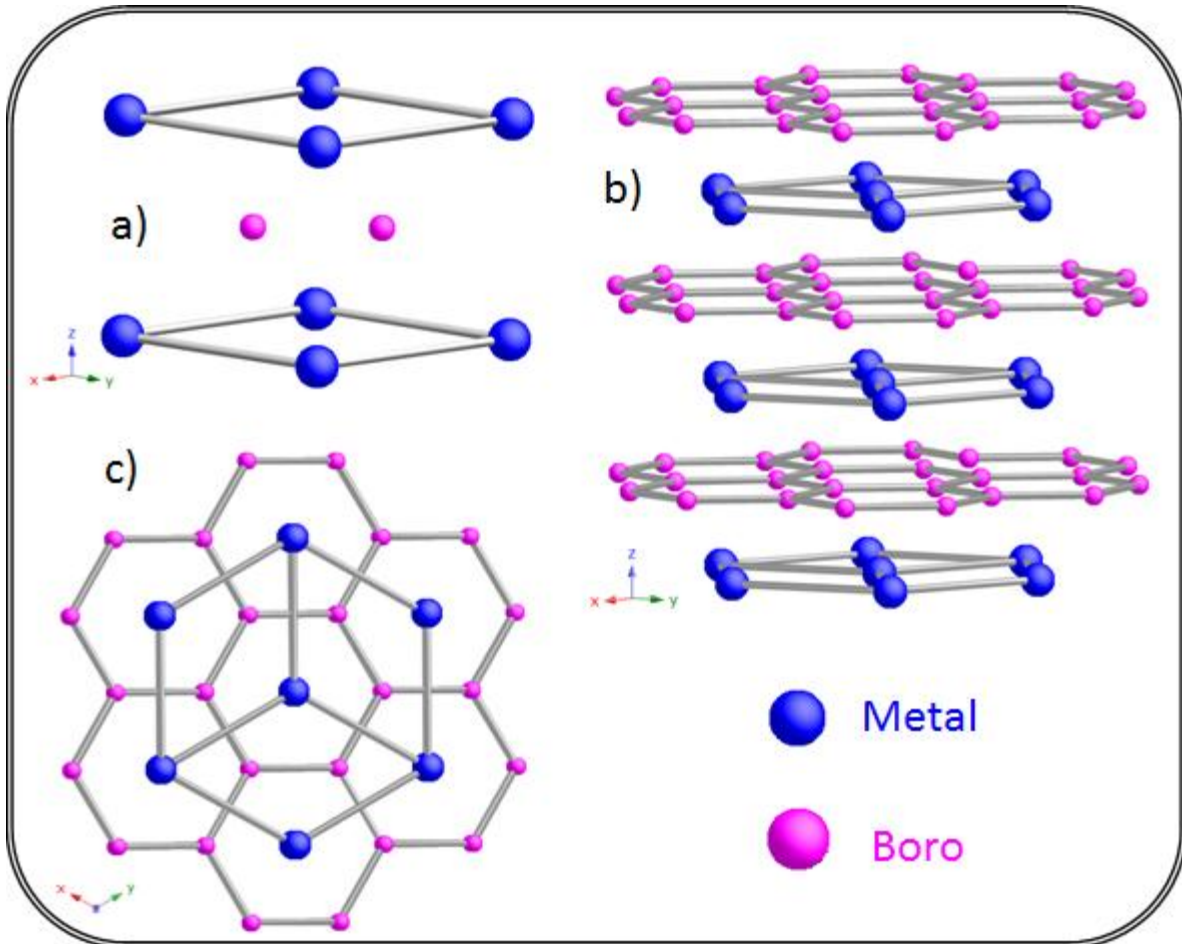


Figura 2.4 Estructura tipo AlB₂, con grupo espacial P6/mmm a) Celda unitaria hexagonal bajo la simetría P6/mmm. b) Capas de empaquetamiento compacto del metal alternadas con capas de boro. c) Vista sobre el eje z, se puede ver el arreglo tipo grafito del boro: panal de abeja.

2.4 Diagrama de fases Mo-B

La relación de fases en el sistema Mo-B ha sido estudiada ampliamente por Rudy y Windisch⁴⁶ mientras que Kiessling³² ha contribuido con la determinación estructural. Se encontró que el sistema Mo-B está conformado por diferentes fases: Mo₂B tetragonal (C16, I4/mcm G. E. 140); el MoB que presenta dos formas cristalinas, la tetragonal (B₈, I4₁/amd G.E. 141) y la ortorrómbica (tipo CrB, Cmc G. E. 63); la fase MoB₂ con estructura

hexagonal simple (C32, P6/mmm G. E. 191); el Mo_2B_5 con estructura romboedra (D8_h, R-3m G. E. 166) y una fase Mo_3B_2 ^{47,48} aparentemente basada en un material impuro.

Los datos experimentales del equilibrio de fases del sistema Mo-B son bastante contradictorios: la presencia de MoB_2 hexagonal, Mo_2B_5 romboedra, así como las composiciones con deficiencias de metal ($\text{Mo}_{1-x}\text{B}_2$ o $\text{Mo}_{2-x}\text{B}_5$) o deficiencias de boro (MoB_{2-x} y $\text{Mo}_2\text{B}_{5-x}$) han sido reportadas y la formación de estas fases dependen fuertemente de la ruta de síntesis, así como de los parámetros termodinámicos del proceso. Por ejemplo, los materiales obtenidos por Kudaka *et al.*⁴⁹ ($\text{MoB}_2 + \text{Mo}_2\text{B}_5$) mediante síntesis mecanoquímica sin calentamiento externo están fuertemente determinados por la mezcla y relación de boro amorfo con Mo en polvo. Por el contrario, al agregar boro al molibdeno en forma de sales fundidas sólo se obtiene la fase Mo_2B_5 ⁵⁰.

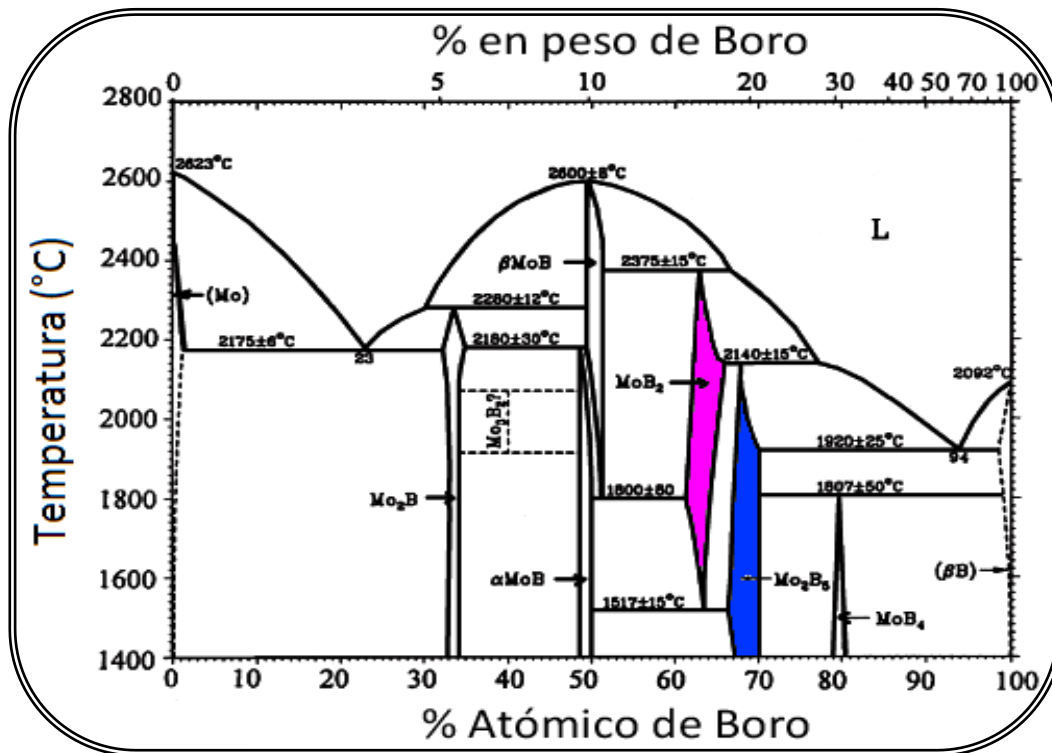


Figura 2.5 Diagrama de fases del sistema Mo-B, tomado de Binary Alloy Phase Diagrams⁵¹.

Como se puede ver en el diagrama de fases del sistema Mo-B (figura 2.5), los diboruros de molibdeno presentan cinco diferentes fases: Mo_2B , MoB, MoB_2 , Mo_2B_5 y MoB_4 . El monoboruro MoB puede presentar dos formas α y β ; la forma α -MoB es la forma de baja temperatura que ocupa un intervalo de composición atómica del 48.6 al 50 % de boro. La

forma de alta temperatura del monoboruro es β -MoB, existe entre el 49 y 51 porcentaje atómico de boro y funde a 2600 °C. El diboruro MoB₂ existe bajo contenidos sub-estequiométricos de boro, el límite para formar la fase con el menor contenido de boro es el 62 % a 1800 °C y el límite mayor es a 2140 °C con un porcentaje atómico del 66.7 %. El compuesto Mo₂B₅ con estructura cristalina romboedral, también sub-estequiométrico, tiene un intervalo de homogenización más amplio que las fases anteriores de entre el 67 y 70 % atómico de boro.

Del diagrama binario para el sistema Mo-B podemos ver que el límite existente para las formación de las fases MoB₂ (hexagonal, color rosa) y Mo₂B₅ (romboedral, color azul) es muy pequeño, menos del 5 % en peso de boro, lo cual complica la síntesis de la fase hexagonal, así como la obtención de una fase pura. Es de relevancia notar que la formación de MoB₂ se lleva a cabo a mayores temperaturas que la fase romboedral Mo₂B₅; por tal motivo es que en el presente trabajo la síntesis a presión atmosférica de los diboruros de molibdeno se llevó a cabo mediante horno de arco, con la finalidad de formar la fase hexagonal.

2.5 Diagrama de fases Nb-B

El primer diagrama de fases para el sistema Nb-B fue publicado por primera vez en 1959 por Nowotny et al.⁵² y en él se incluye la fase de NbB₂ con un intervalo de homogeneidad del 12 % atómico para el niobio (64-76 % atómico de boro) para temperaturas de aproximadamente 1900 °C. Al año siguiente, este diagrama fue re-evaluado en el intervalo de homogeneidad a 1600 °C y se encontró que el porcentaje atómico de niobio tenía una disminución significativa, de alrededor del 5 % at. (65-70 % atómico de boro). Durante varios años el diagrama de fases del sistema Nb-B ha sido re-evaluado y re-dibujado, sin embargo, el diagrama de fases mejor aceptado a la fecha es el propuesto por Massalski⁵³. En él se muestran los compuestos de niobio con boro en estequiometrías Nb₃B₂, NbB, Nb₅B₆, Nb₃B₄, NbB₂, el Nb como solución sólida y al boro como las fases estables en el sistema. En general en la literatura se acepta la estabilidad de las fases: NbB, Nb₃B₄ y NbB₂; sin embargo, la existencia de las fases: Nb₃B₂, Nb₅B₆ y Nb₂B₃ es debatible⁵⁴.

La estructura cristalina del boruro de niobio, NbB, es ortorrómbica, al igual que el boruro de molibdeno, presenta una estructura tipo CrB con grupo espacial Cmc₂m (No. 63). Para el

diboruro de niobio se tiene una estructura cristalina tipo AlB_2 , con grupo espacial $P6/mmm$ (No. 191). La fase Nb_3B_2 presenta una estructura tetragonal con grupo espacial $P4/mbm$ (No. 127), mientras que la fase Nb_3B_4 adopta un sistema cristalino ortorrómbico, estructura tipo Ta_3B_4 , con grupo espacial $Immm$ (No. 71). Finalmente la información encontrada acerca del Nb_5B_6 indica que éste compuesto presenta una estructura tipo V_5B_6 , la cual corresponde a un sistema cristalino ortorrómbico $Cmmm$ (No. 65).

En la figura 2.6 se muestra el diagrama de fases para el sistema binario Nb-B. A grandes rasgos es apreciable que el intervalo para formar diboruros de niobio con diferentes estequiometrías es más pequeño (del 40 al 70 % atómico de boro) que el intervalo para formar diboruros de molibdeno (del 30 al 80 % atómico de boro, figura 2.5). Podemos observar que el intervalo de homogeneidad para el boruro de niobio NbB corresponde a un porcentaje atómico de Nb 45 a 50 % y a un intervalo de temperatura bastante amplio. El área de estabilización para las fases Nb_3B_4 y Nb_5B_6 es bastante extenso (del 34 al 45 % at. de niobio aproximadamente). Para el caso de NbB_2 (color morado) se tiene un intervalo pequeño que disminuye al aumentar la temperatura. Es por esto que las muestras a base de niobio y boro se sintetizaron a bajas temperaturas (1000 °C a 1100 °C) y mediante reacción en estado sólido, desafortunadamente no existe un diagrama que muestre la formación de boruros de niobio con diferentes estequiometrías a más baja temperatura de la que se muestra en la figura 2.6.

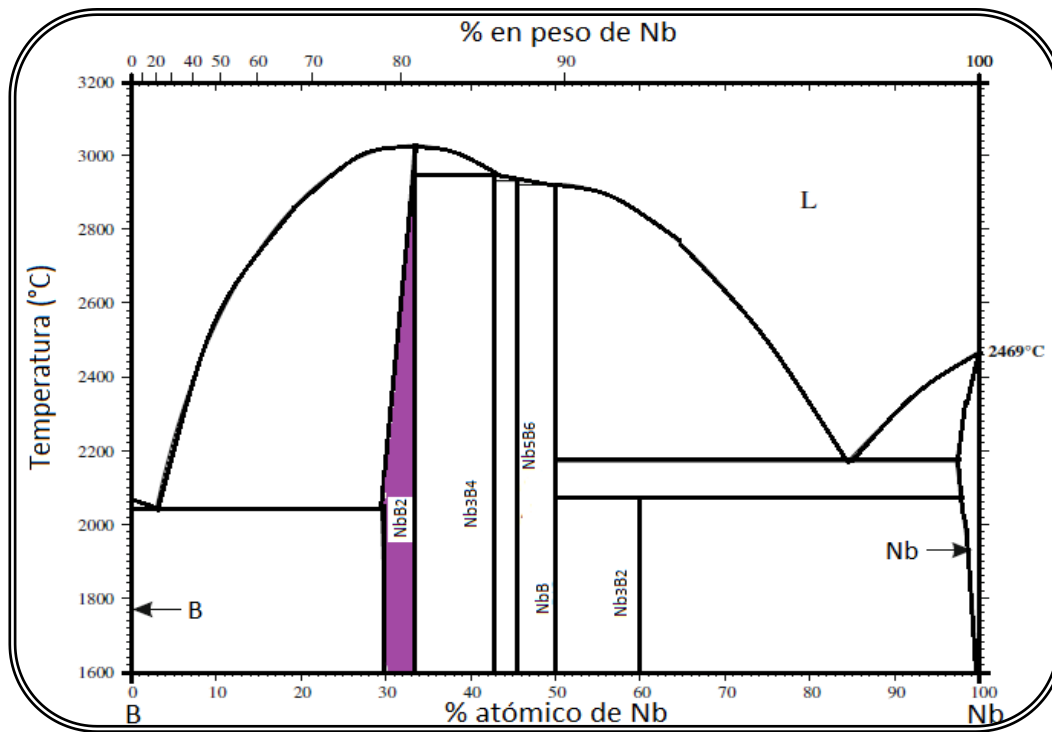


Figura 2.6 Diagrama de fases del sistema Nb-B, tomado de H. Okamoto⁵⁵.

2.6 Referencias

- ¹ Rose-Innes, A. C.; Rhoderick, E. H. *Introduction to superconductivity*, 2a. Edición, Pergamon Press, New York, 1978.
- ² Frölich, H. *Phys. Rev.* **1950**, *79*, 845-856.
- ³ Cooper, L. N. *Phys. Rev.* **1956**, *104*, 1189-1190.
- ⁴ Kresin, V. Z.; Wolf, S. A. *Fundamentals of superconductivity*, Plenum Press, EUA, 1990.
- ⁵ Gavaler, J. R. *Appl. Phys. Lett.* **1973**, *23*, 480-482.
- ⁶ Bednorz, G.; Müller, A. *Z. Phys. B Con. Mat.* **1986**, *64*, 189-193.
- ⁷ Bardeen, J.; Cooper, L. N.; Schrieffer, J. R. *Phys. Rev.* **1957**, *108*, 1175-1204.
- ⁸ Bennemann, K. H.; Ketterson, J. B. *Superconductivity, Conventional and Unconventional Superconductors*, Vol. 1, Springer, Heidelberg, Alemania, 2008.
- ⁹ Wu, M. K.; Ashburn, J. R.; Torng, C. J.; Hor, P. H.; Meng, R. L.; Gao, L.; Huang, Z. J.; Wang, Y. Q.; Chu, C. W. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 908-910.
- ¹⁰ Putilin, S. N.; Antipov, E. V.; Chmaissem, O.; Marenzio, M. *Nature* **1993**, *362*, 226-228.
- ¹¹ Zhang, X. X.; García, A.; Tejada, J.; Xin, Y.; Sun, G. F.; Wong, K. W. *Phys. Rev. B* **1995**, *52* (2), 1325-1330.
- ¹² Paracchini, C.; Romano, L.; Borri, C. A.; Affronte, M. *Physica C* **1996**, *261* (1-2), 147-152.
- ¹³ Reich, S.; Tsabba, Y. *Eur. Phys. J. B* **1999**, *9*, 1-4.
- ¹⁴ Nagamatsu, J.; Nakagawa, N.; Muranaka, T.; Zenitani, Y.; Akimitsu, J. *Nature* **2001**, *410* (6824), 63-64.
- ¹⁵ He, T.; Huang, Q.; Ramírez, A. P.; Wang, Y.; Regan, K. A.; Rogado, N.; Hayward, M. A.; Haas, M. K.; Slusky, J. S.; Inumara, K.; Zandbergen, H. W.; Ong, N. P.; Cava, R. J. *Nature* **2001**, *411* (6833), 54-56.

-
- ¹⁶ Kamihara, Y.; Hiramatsu, H.; Hirano, M.; Kawamura, R.; Yanagi, H.; Kamiya, T.; Hosono, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (31), 10012-10013.
- ¹⁷ Kamihara, Y.; Watanabe, T.; Hirano, M.; Hosono, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (11), 3296-3297.
- ¹⁸ Schwarzkopf, P.; Keiffer, R. *Refractory Hard Metals*, Mac Millan, New York, 1953.
- ¹⁹ Juretschke, H. J.; Steinitz, R. *J. Phys. Chem. Solids* **1958**, *4* (1-2), 118-127.
- ²⁰ Cooper, A. S.; Corenzwit, E.; Longinotti, L. D.; Matthias, B. T.; Zachariasen, W. H. *P. Natl. Acad. Sci. USA* **1970**, *67* (1), 313-319.
- ²¹ Kempter, C. P.; Fries, R. *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 1994-1995.
- ²² Aronsson, B.; Stenberg, E.; Åselius, J. *Nature* **1962**, *195*, 377-378.
- ²³ Castaing, J.; Caudron, R.; Toupance, G.; Costa, P. *Solid State Commun.* **1969**, *7* (20), 1453-1456.
- ²⁴ Lundström, T. *Ark. Kemi* **1968**, *30*, 115-127.
- ²⁵ Ziegler, W. T.; Young, R. A. *Phys. Rev.* **1953**, *90* (1), 115-119.
- ²⁶ Kortus, J.; Mazin, I. I.; Belashenko, K.D.; Antropov, V. P.; Boyer, L. L. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86* (20), 4656-4659.
- ²⁷ Mazin, I. I.; Antropov, V. P. *Physica C* **2003**, *385* (1-2), 49-65.
- ²⁸ De la Mora, P.; Castro, M.; Tavizón, G. *J. Solid State Chem.* **2002**, *169* (2), 168-175.
- ²⁹ Bud'ko, S. L.; Lapertot, G.; Petrovic, C.; Cunningham, C. E.; Anderson, N.; Canfield, P. C. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86* (9), 1877-1880.
- ³⁰ Kaczorowski, D.; Zaleski, A. J.; Zogal, O. J.; Klamut, J. *cond-mat/0103571* (unpublished).
- ³¹ Gasparov, V. A.; Sidorov, N. S.; Zver'kova, I. I.; Kulakov, M. P. *JETP Lett.* **2001**, *73* (10), 532-535.
- ³² Kiessling, R. *Acta Chem. Scand.* **1947**, *1*, 893-916.
- ³³ Muzzy, L. E.; Avdeev, M.; Lawes, G.; Haas, M. K.; Zandberg, H. W.; Ramirez, A. P.; Jorgensen, J. D.; Cava, R. J. *Physica C* **2002**, *382* (2-3), 153-165.

-
- ³⁴ Hulm, J. K.; Matthias, B. T. *Phys. Rev.* **1951**, *82* (2), 273-274.
- ³⁵ Zeigler, W. T.; Young, R. A. *Physical Review* **1953**, *90* (1), 115-119.
- ³⁶ Leyarovska, L.; Leyarovski, E. *J. Less-Common Met.* **1979**, *67* (1), 249-255.
- ³⁷ Kotegawa, H.; Ishida, K.; Kitaoka, Y.; Muranaka, T.; Nakagawa, N.; Takagiwa, H.; Akimitsu, J. *Physica C* **2002**, *378-381*, 25-32.
- ³⁸ Escamilla, R.; Lovera, O.; Akachi, T.; Durán, A.; Falconi, R.; Morales, F.; Escudero, R. *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, *16*, 5979-5990.
- ³⁹ Okada, S.; Atoda, T.; Higashi, I. *J. Solid State Chem.* **1987**, *68* (1), 61-67.
- ⁴⁰ Lee, S.; Mori, H.; Eltsev, Yu.; Yamamoto, A.; Tajima, S. *J. Phys. Soc. JPN* **2001**, *70* (8), 2255-2258.
- ⁴¹ Kuz'ma, Yu. B.; Serebrjakova, T. I.; Plakhina, A. M. *Zh. Neorg. Khim.* **1966**, *11*, 2838-2839.
- ⁴² Ning, G.; Flemming, R. L. *J. Appl. Crystallogr.* **2005**, *38* (5), 757-759.
- ⁴³ Leithe-Jasper, A.; Sato, A.; Tanaka, T. *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2002**, *217* (3), 319-320.
- ⁴⁴ Burdett, J. K.; Canadell, E.; Miller, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108* (21), 6561-6568.
- ⁴⁵ Klesnar, H.; Aselage, T. L.; Morosin, B.; Kwei, G. H.; Lawson, A. C. *J. Alloy Compd.* **1996**, *241* (1), 180-186.
- ⁴⁶ Rudy, E.; Windisch, St. *Tech Rept. No. AFML-TR-65-2*, Part I, vol. X, Wright-Patterson Air Force Base (OH); 1966.
- ⁴⁷ Steinitz, R.; Binder, L.; Moskowitz, D. *J. Metals* **1952**, *4*, 983-987.
- ⁴⁸ Gilles, P. W.; Pollock, B. D. *J. Metals* **1953**, *5*, 1537-1539.
- ⁴⁹ Kudaka, K.; Iizumi, K.; Sasaki, T.; Okada, S. *J. Alloy Compd.* **2001**, *315*, 104-107.
- ⁵⁰ Kuznetsov, S. A.; Kuznetsova, S. V.; Rebrov, E. V.; Mies, M. J. M.; de Croon, M. H. J. M.; Schouten, J. C. *Surf. Coat. Tech.* **2005**, *195*, 182-188.

⁵¹ Massalski, T. B.; Murray, J. L.; Bennett, L. H.; Baker H. (Eds.), *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, Materials Park, OH, USA, 1986.

⁵² Nowotny, H.; Benesovsky, F.; Kieffer, R. Z. *Metallkd.* **1959**, *50*, 417-423.

⁵³ Massalski, T. B.; Okamoto, H.; Subramanian, P. R.; Kacprzak, L. *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd. Ed., ASM, Materials Park, OH, USA, 1990.

⁵⁴ Borges, Jr. L. A.; Coelho, G. C.; Nunes, C. A.; Suzuki, P. A. *J. Phase Equilib.* **2003**, *24* (2), 140-146.

⁵⁵ Okamoto, H. *J. Phase Equilib. Diffus.* **2008**, *29* (6), 539.

3

Desarrollo Experimental

3.1 Preparación de muestras

La metodología seguida en la preparación de los compuestos intermetálicos se realizó principalmente mediante reacción directa en estado sólido. Por este método los reactivos se pesaron en las cantidades estequiométricas (Balanza electrónica marca Ohaus, modelo AP250D) y fueron finamente molidos en mortero de ágata con un disolvente volátil (acetona) para facilitar la homogenización de la mezcla. Una vez obtenidos los polvos finamente molidos, estos fueron compactados en forma de pastilla con 6mm de diámetro en una prensa hidráulica uniaxial (marca ERKCO, modelo PH-21T), a una presión de 0.69 GPa, para su posterior tratamiento térmico.

Los reactivos utilizados, así como las reacciones efectuadas para los diferentes compuestos sintetizados se muestran a continuación.

3.1.1 Diboruro de molibdeno, MoB₂

Para el diboruro de molibdeno estequiométrico, MoB₂, los reactivos utilizados fueron MoB (Alfa Aesar, 99.00%) y B amorfo (Riedel de Haën, min 95.00%). La mezcla de reacción se efectuó, para obtener 1 g del producto buscado, de acuerdo con la siguiente reacción:



Los reactivos fueron pesados en las cantidades estequiométricas requeridas y se homogeneizaron en mortero de ágata con acetona como medio dispersor. Una vez obtenidos los polvos finamente molidos se compactaron a una presión de 0.69 GPa para ser sometidos a dos diferentes tratamientos térmicos.

3.1.2 Diboruros de molibdeno, MoB_{2+x}

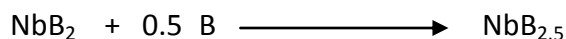
Para el MoB_{2+x} se sintetizaron las muestras con $x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ y 1.0 ; los reactivos utilizados fueron MoB (Alfa Aesar, 99.00%) y B amorfo (Riedel de Haën, min 95.00%). Los reactivos fueron pesados en las cantidades estequiométricas correspondientes, para obtener 0.500 g de cada compuesto, y homogenizados por molienda en mortero de ágata de acuerdo con la siguiente reacción:



Una vez obtenidos los polvos finamente molidos y homogenizados, estos fueron compactados a una presión de 0.69 GPa, para su posterior tratamiento térmico.

3.1.3 Diboruros de niobio, $\text{NbB}_{2.5}$

A partir de NbB_2 (Aldrich, 99.00%) y B amorfo (Riedel de Haën, min 95.00%) se llevó a cabo la mezcla de reacción con las cantidades estequiométricas, para obtener 1.5 g del producto buscado, de acuerdo con la siguiente reacción:

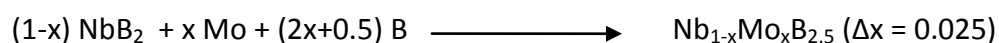


Dichos reactivos se homogenizaron por molienda en mortero de ágata con acetona como medio dispersor. Posteriormente la mezcla de reacción se compactó para su subsecuente tratamiento térmico.

3.1.4 Diboruros de niobio dopados con molibdeno,



Para la síntesis de diboruros de niobio dopados con molibdeno se sintetizaron las muestras con $x = 0.025, 0.050, 0.075$ y 0.100 . La síntesis se llevó a cabo a partir de NbB_2 (Aldrich, 99.00%), Mo (Aldrich, 99.00%) y B amorfo (Riedel de Haën, min 95.00%). Al igual que en los compuestos anteriores, se pesaron las cantidades estequiométricas, con la finalidad de obtener 1.5 g del producto deseado, según la siguiente reacción:



Una vez pesados los reactivos se efectuó la molienda homogénea, bajo las mismas condiciones previamente mencionadas, y se compactaron los polvos (a una presión de 0.69 GPa) para su síntesis bajo atmósfera inerte.

3.1.5 Diboruros de niobio dopados con itrio,



Para el sistema $\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x\text{B}_{2.5}$ se sintetizaron las muestras con $x = 0.025, 0.050, 0.075$ y 0.100 , por medio de la reacción:



Los reactivos involucrados fueron: NbB_2 (Aldrich, 99.00%), Y en polvo (Strem Chemicals, 99.00%) y B amorfo (Riedel de Haën, min 95.00%); se pesaron las cantidades

estequiométricas, con la finalidad de obtener 1.5 g de cada compuesto, y se molieron homogéneamente en mortero de ágata con acetona como medio dispersor, posteriormente los polvos se compactaron a una presión de 0.69 GPa para su siguiente tratamiento térmico.

3.2 Tratamientos térmicos

Para llevar a cabo la síntesis de los diferentes compuestos fue necesario recurrir a dos técnicas usualmente utilizadas en este tipo de materiales: síntesis mediante horno de arco y síntesis mediante horno tubular bajo atmósfera de argón, las cuales se describen a continuación.

3.2.1 Horno de arco

Los materiales intermetálicos del tipo MoB_2 y MoB_{2+x} , donde $0.5 \leq x \leq 1.0$ con $\Delta x = 0.10$, obtenidos en el presente trabajo fueron sintetizados mediante la técnica de horno de arco debido a que las temperaturas de fusión de los compuestos Mo_2B , Mo_2B_5 y B son 2000°C , 1600°C y 2075°C^1 respectivamente, son bastante altas para poder formar la fase buscada: hexagonal, $P6/mmm$ (G. E. 191), la cual es estable entre 1600 y 2200°C .

El horno de arco utilizado es un Materials Research Furnace (Figura 3.1) con bomba de vacío Yellow Jacket SuperEvac – Pump acoplada a una fuente de poder Miller Gold Star 302. El argón utilizado para purgar la cámara de reacción es de Ultra Alta Pureza (INFRA, 99.999% min). La muestra es colocada en el portamuestras (base de cobre) y se aplica vacío en el sistema mediante la bomba mecánica, posteriormente se llena la cámara con argón y esta metodología se repite por triplicado con la finalidad de purgar perfectamente el equipo, evitando así que los reactivos formen los óxidos correspondientes con el aire que pudiese haber penetrado el medio. Una vez que el sistema se ha purgado perfectamente la punta de tungsteno se coloca en la base de cobre para cerrar el circuito (Figura 3.2) y se aplica una corriente de 25 A para formar el plasma.

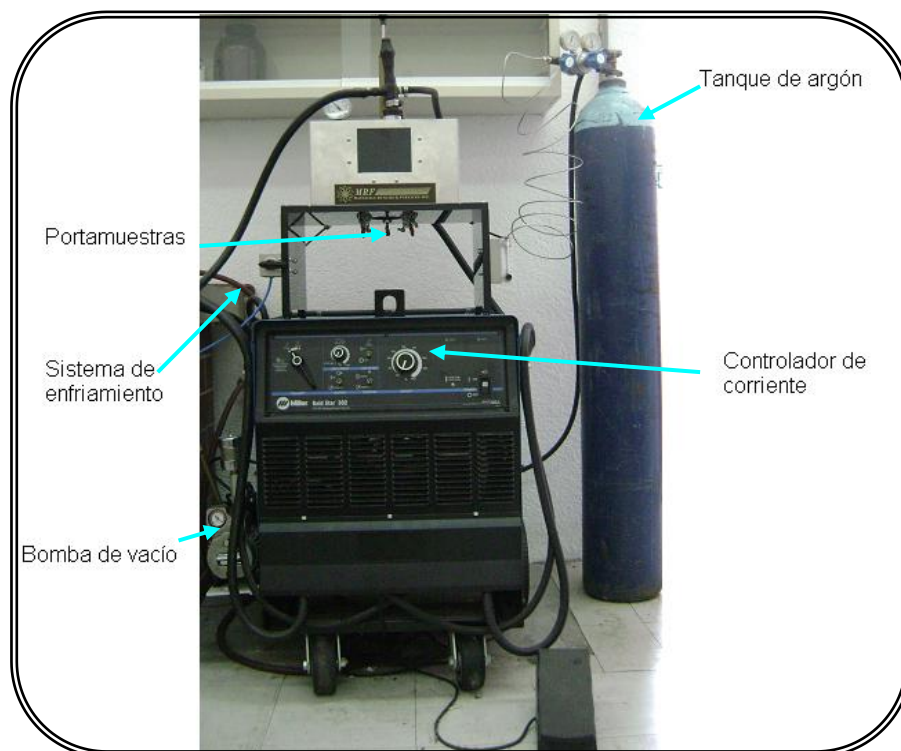


Figura 3.1 Horno de arco utilizado en la síntesis de los diboruros de molibdeno.

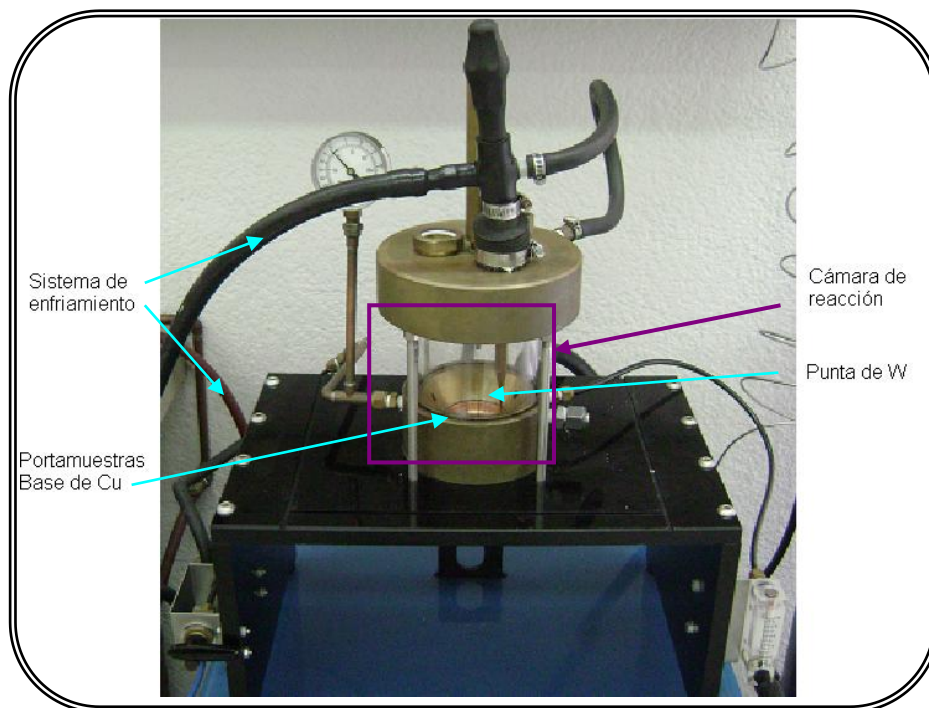


Figura 3.2 Cámara de reacción del horno de arco.

Una vez formado el plasma la corriente se incrementa hasta 50 A (corriente a la cual se aplica el plasma en la muestra) durante aproximadamente 4 minutos. El procedimiento anterior se lleva a cabo por triplicado en cada muestra para tener una buena homogenización del intermetálico buscado; en cada experimento se limpia la base de cobre y se cambia la punta de tungsteno. Finalmente el producto deseado presentó una forma esférica y color plateado brillante para todas las muestras MoB_{2+x} .

Los productos esféricos se molieron durante 90 minutos en molino de bolas de ágata (Marca Fritsch GmbH, modelo pulverisette 6) y por último se obtuvieron polvos color negro, mismos que se caracterizaron estructuralmente mediante difracción de rayos X por el método de polvos.

3.2.2 Atmósfera de argón en horno tubular

Mediante el método de reacción en estado sólido se sintetizaron los compuestos MoB_2 , $\text{NbB}_{2.5}$, $\text{Nb}_{1-x}\text{M}_x\text{B}_{2.5}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{Y}$) los cuales después de ser pesados en las cantidades estequiométricas, molidos homogéneamente y compactados fueron colocados en tubos de acero inoxidable cerrados por ambos lados, estos se introdujeron en un horno tubular (Marca Thermolyne, modelo 21100 Tube Furnace) por tres horas a diferentes temperaturas.

Para el diboruro de molibdeno se colocó una pastilla de 0.500 g a una temperatura de síntesis de 1100 °C. La síntesis de los compuestos a base de niobio, $\text{NbB}_{2.5}$ y $\text{Nb}_{1-x}\text{M}_x\text{B}_{2.5}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{Y}$), fue llevada a tres diferentes temperaturas: 1000, 1050 y 1100 °C durante 3 horas en muestras de 0.5 g en masa. Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de argón con el fin de evitar la formación de los óxidos correspondientes. Finalizado el tiempo de síntesis el tubo de acero inoxidable se enfrió bruscamente hasta temperatura ambiente.

Una vez realizadas las síntesis, las muestras fueron molidas y analizadas mediante estudios de difracción de rayos X para corroborar la formación de la fase buscada (P6/mmm G. E. 191). Posteriormente se volvieron a compactar los polvos a una presión de 1.04 GPa y las pastillas se colocaron dentro de tubos de acero inoxidable para su sinterización bajo atmósfera de argón durante tres horas, 50 °C por arriba de la temperatura de síntesis, finalizado el tratamiento el tubo de acero se enfrió súbitamente a temperatura ambiente.

3.3 Técnicas de caracterización

Una vez finalizada la síntesis de los materiales en estudio se llevó a cabo la caracterización estructural y la caracterización de propiedades magnéticas.

3.3.1 Difracción de rayos X

La técnica inmediata de la que disponemos para la caracterización estructural de los materiales obtenidos es la difracción de rayos X. Para realizar dicho estudio fue necesario hacer uso del equipo de difracción Bruker D-8 Advance (figura 3.3) con tubo de radiación Cu $K_{\alpha 1}$ ($\lambda_1 = 1.5406$) y filtro de níquel acoplado al sistema computacional Diffrac Plus XRD Commander versión 2.5.0. Los difractogramas generados fueron situados en una región de 6 a 130 grados, en escala 2θ , con paso de 0.01665 grados y una velocidad de barrido de 0.5 grados por segundo, con una corriente de trabajo de 40 mA y un voltaje de 30 KV.

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda, del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Esta forma de radiación electromagnética fue descubierta en 1895 por W. C. Röntgen, sin embargo no fue sino hasta 1912 que Max von Laue mostró que mediante la difracción de rayos X se pueden observar a los átomos en un cristal con alta resolución y precisión debido a la periodicidad con la que se encuentran en la red cristalina².

Cuando un haz monocromático del mismo orden de magnitud que el espaciamiento atómico del material incide en el material, los rayos X se dispersan en todas direcciones. La mayor parte de la radiación dispersada por un átomo anula la dispersada por otros átomos (interferencia destructiva). Sin embargo, los rayos X que inciden en ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos se ven reforzados (interferencia constructiva) en vez de eliminados. Este fenómeno se conoce como difracción.

La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es igual a 2π . Esta condición se expresa en la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

La difracción de muestras cristalinas se puede explicar y visualizar utilizando reflexiones de espejo del haz de rayos X incidente en una serie de planos cristalográficos. La dispersión de rayos X se presenta en todas las direcciones y muestra las interacciones entre los electrones de los átomos y la radiación X. La propiedad de dispersión en la que se manifiesta la presencia de una regularidad del medio dispersante da origen a un solo patrón de dispersión (patrón de difracción), esta respuesta es particular de los sistemas cristalinos y resulta muy útil, ya que nos ofrece la posibilidad de distinguir la presencia de fases cristalinas y, eventualmente, poder definir cómo la composición química afecta dicho ordenamiento cristalino.



Figura 3.3 Difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance con el que cuenta el Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Una vez que la estructura cristalina de una fase es conocida, existe un gran interés en analizar su evolución con respecto a los tratamientos térmicos o con otros parámetros que la modifiquen (sustituciones debidas a dopantes, excesos en los elementos constituyentes, etc.). Como un efecto del tratamiento térmico los parámetros de red, que definen las dimensiones de la celda unitaria, pueden modificarse ligeramente, inclusive las posiciones atómicas pueden verse afectadas, generando los primeros motivos de pérdida de periodicidad perfecta. Muchos de estos cambios pueden ser inferidos si uno asume que el resultado final (patrón de difracción) contiene todos y cada uno de estos defectos. Resulta de gran ayuda construir una estructura modelo y el patrón esperado de ella. Por lo tanto es que se llevan a cabo los refinamientos estructurales, entre este tipo de recursos de análisis de patrones de difracción el más conocido es el propuesto por Hugo Rietveld³, que se mencionará como método de Rietveld.

3.3.2 Refinamiento estructural

El método de Rietveld³ consiste en ajustar, mediante el modelado teórico de la celda unitaria, los parámetros de red, deslizamientos atómicos, anisotropía, tensiones de la red, estructura(s) cristalina(s), efectos ópticos de deslizamiento, factores instrumentales, así como los datos experimentales, que dependen de las condiciones en las cuales se llevó a cabo el experimento de difracción, del perfil completo del difractograma en polvo, suponiendo que éste es la suma de un número de reflexiones de Bragg⁴ centradas en sus posiciones angulares respectivas. Luego, los parámetros escogidos van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia entre los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico.

En la determinación de la estructura cristalina, el método de Rietveld juega un papel importante debido a su capacidad de determinar con mayor precisión los parámetros cristalinos de la muestra. Los programas que utilizan este método son FullProf, DBWS, GSAS y Rietan, entre otros. En este trabajo se ha utilizado la versión de enero del 2010 del FullProf para Windows Vista para llevar a cabo el refinamiento por el método de Rietveld.

Los parámetros pueden ser refinados individual o simultáneamente para cada fase presente, dependiendo de la estrategia de refinamiento utilizada. R. A. Young⁵ propone que para cada fase presente se refinan secuencialmente, el factor de escala, parámetros de celda, factor de temperatura total (parámetro térmico), parámetros térmicos anisotrópicos individuales, orientación preferida, tamaño cristalino y microdeformaciones de la red, extinción, por separado y siguiendo su estrategia; para el caso global, una vez que se refinaron todas las fases individualmente, propone el refinamiento del perfil

instrumental, perfil asimétrico, fondo y absorción. En general, el método de Rietveld es un proceso de minimización de gran ayuda para extraer información detallada de la estructura cristalina.

La función a corregir es una diferencia entre la intensidad de las reflexiones observadas experimentalmente y la intensidad calculada a partir de los factores de estructura, obtenidos de los valores del modelo estructural o patrón de referencia. En el refinamiento los parámetros escogidos van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico. Se requieren de varios criterios de ajuste para decidir si el refinamiento se está llevando a cabo satisfactoriamente en cada ciclo iterativo; así como de criterios para dictaminar cuándo el refinamiento termina. La calidad de concordancia entre los perfiles observados y calculados se mide de acuerdo con una serie de factores convencionales, algunos de los cuales se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Algunos de los criterios de ajuste más utilizados^{5,6}.

Factor del perfil, R_p	$R_p = \sum y_{io} - y_{ic} / \sum y_{io}$
Factor ponderado del perfil, R_{wp}	$R_{wp} = [\sum w_i y_{io} - y_{ic} ^2 / \sum w_i y_{io}^2]^{1/2}$
Factor esperado, R_e	$R_e = [(N - P) / \sum w_i y_{io}^2]^{1/2}$
Bondad del refinamiento, χ^2	$\chi^2 = (R_{wp} / R_e)^2$
En donde: y_{io} es la intensidad observada en el i -ésimo paso, y_{ic} es la intensidad calculada en el i -ésimo paso, w_i es el peso ponderado de las observaciones calculadas en cada ciclo para el i -ésimo paso, N es el número de puntos del perfil y P es el número de parámetros refinados.	

De acuerdo con Young⁵, el factor más significativo, desde el punto de vista matemático, es el factor ponderado del perfil, R_{wp} , debido a que en el numerador contiene al residual minimizado. Según Giacobozzo⁶ los indicadores más importantes del refinamiento son R_{wp} y χ^2 . De acuerdo con las ecuaciones mostradas en la tabla 3.1, si se tiene un ajuste en el cual la diferencia entre el patrón observado y el patrón calculado es muy pequeña los valores de los criterios de ajuste R_p , R_{wp} y χ^2 serán pequeños.

3.3.3 Mediciones de propiedades magnéticas

(ZFC y FC)

Con la finalidad de conocer el comportamiento magnético que presentan todas las muestras sintetizadas nos apoyamos en un magnetómetro tipo SQUID^a (Dispositivo Superconductor de Interferencia Cuántica, Marca Quantum Design, modelo MPMS^b). El MPMS (figura 3.4) es un instrumento analítico configurado específicamente para estudiar la magnetización de pequeñas muestras sobre un amplio intervalo de temperaturas y campos magnéticos, alcanzando temperaturas de 1.7 K y campos magnéticos de 5 T.



Figura 3.4 Magnetómetro tipo SQUID Quantum Design MPMS instalado en el laboratorio A-004 del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

En este proyecto las mediciones se hicieron en un intervalo de 2 a 15 K con un campo magnético externo de 10 Oe para todas las muestras sintetizadas. En este tipo de

^a Por sus siglas en inglés, SQUID: Superconducting Quantum Interference Device.

^b Sistema de Medición de Propiedades Magnéticas, MPMS por sus siglas en inglés: Magnetic Property Measurement System.

mediciones las dimensiones de las muestras no son de relevancia, sin embargo la masa sí debe considerarse. Experimentalmente la muestra en cuestión se coloca dentro de una cápsula para evitar que se mueva durante la medición, dicha cápsula es introducida en el SQUID y posteriormente se llevan a cabo las mediciones de magnetización.

Las mediciones de magnetización en función de la temperatura se realizaron bajo la modalidad de enfriamiento en ausencia de campo magnético (ZFC) y enfriamiento en presencia de campo magnético (FC)^c. Las curvas de magnetización ZFC se obtienen enfriando la muestra en ausencia de campo magnético desde 15 a 2 K, y una vez alcanzada dicha temperatura se aplica el campo magnético externo (10 Oe) y se inicia la secuencia de calentamiento, así la magnetización es medida como función de la temperatura hasta 15 K. Por el contrario, en el caso de las mediciones de magnetización FC la muestra es enfriada en presencia del campo magnético aplicado.

De las mediciones de magnetización se pueden obtener curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura. La susceptibilidad magnética de un material puede verse afectada por la variación de la temperatura, debido a la competencia que existe entre la fuerza que alinea los momentos magnéticos a favor o en contra del campo magnético y la tendencia de la energía térmica para dispersar dicha alineación.

^c Por sus siglas en inglés, ZFC: *Zero Field Cooling* y FC: *Field Cooling*.

3.4 Referencias

- ¹ Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 88th Edition, USA, 2008.
- ² Pecharsky, V. K.; Zavalij, P. Y. *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*, Springer, USA, 2003.
- ³ Rietveld, H. M. *Acta Crystallogr.* **1967**, 22, 151-152.
- ⁴ Kaelble, E. F. *Handbook of X-Rays, For Diffraction, Emission, Absorption and Microscopy*, McGraw Hill, USA, 1967.
- ⁵ Young, R. A. *The Rietveld Method*, Oxford University Press, New York, USA, 1993.
- ⁶ Giacovazzo, C.; Monaco, H. L.; Viterbo, D.; Scordari, F.; Gilli, G.; Zanotti, G.; Catti, M. *Fundamentals of Crystallography*, Oxford University Press, Great Britain, 1992.

4

Resultados y Discusión

La presentación de los resultados se encuentra dividida en dos partes principalmente:

a) Caracterización estructural. En esta sección se presentan los patrones de difracción de todos los compuestos obtenidos por los diferentes tratamientos térmicos: horno de arco y atmósfera de argón. Aunado a esto se presenta, para cada compuesto sintetizado, el análisis comparativo realizado con la ayuda de la base de datos ICDD (International Centre for Diffraction Data, PDF-2) acoplada al programa computacional Match! (Phase Identification from Powder Diffraction V 1.8a) para conocer la pureza de cada sistema. Para el caso de las fases que resultaron puras se recurrió a la base de datos FIZ/NIST (Inorganic Crystal Structure Database V 1.4.1) con el propósito de obtener los parámetros iniciales y las posiciones atómicas para abordar el refinamiento estructural por el método de Rietveld con el programa computacional FullProf Suite Windows Vista V. Jan 2010 y así poder llevar a cabo la descripción cristalográfica de cada sistema.

b) Propiedades magnéticas. En este segmento se muestran las curvas de magnetización como función de la temperatura en el intervalo de 2 a 15 K y su análisis para todas las muestras estudiadas. Las mediciones de magnetización se efectuaron bajo las modalidades de enfriamiento en presencia de campo magnético (FC) y enfriamiento en ausencia de campo magnético (ZFC). Los resultados obtenidos de dichas mediciones se presentan gráficamente como susceptibilidad magnética en función de la temperatura en el intervalo de 2 a 15 K.

4.1 Caracterización estructural

Los resultados que corresponden a esta sección serán divididos en cinco bloques:

- a) La caracterización estructural correspondiente al diboruro de molibdeno estequiométrico (MoB_2).
- b) Caracterización estructural de los diboruros de molibdeno con exceso de boro (MoB_{2+x}).
- c) La caracterización estructural de los diboruros de niobio ($\text{NbB}_{2.5}$) sintetizados a diferentes temperaturas, con sus respectivos refinamientos por el método de Rietveld.
- d) Caracterización estructural de los diboruros de niobio dopados con molibdeno ($\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_{2.5}$) sintetizados a diferentes temperaturas, con los respectivos refinamientos por el método de Rietveld.
- e) La caracterización estructural de los diboruros de niobio dopados con itrio ($\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x\text{B}_{2.5}$), sintetizados a diferentes temperaturas y sus correspondientes refinamientos por el método de Rietveld.

En cada bloque se mostrarán los patrones de difracción de rayos X de los productos obtenidos, y en algunos casos, como se indica, su refinamiento estructural por el método de Rietveld.

4.1.1 Diboruro de molibdeno, MoB_2

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis del diboruro de molibdeno estequiométrico, MoB_2 , mediante dos técnicas debido principalmente a que el sistema Mo-B exhibe propiedades de equilibrio termodinámico bastante complejas. El diboruro de molibdeno estequiométrico presenta principalmente dos fases (hexagonal y romboedral) que dependen fuertemente de la ruta de síntesis así como de los parámetros termodinámicos involucrados en el proceso, es por esto que en este trabajo la síntesis a presión atmosférica del MoB_2 se llevó a cabo por dos técnicas: horno de arco y atmósfera de argón en horno tubular.

En ambos procesos se pesaron los reactivos MoB y B amorfo en las cantidades estequiométricas correspondientes y se empastillaron a una presión de 0.69 GPa. Para la síntesis mediante horno de arco la reacción se efectuó como se mencionó en el capítulo 3 de esta tesis (3.2.1 Horno de arco, pág. 26); para la reacción en horno tubular (3.2.2 Atmósfera de argón, pág. 28) la muestra obtenida se colocó dentro de un tubo de acero inoxidable cerrado por ambos lados y éste se introdujo en un horno tubular a una temperatura de 1100 °C durante tres horas bajo atmósfera de argón. Posteriormente se recurrió a la difracción de rayos X para corroborar la formación del compuesto, figura 4.1.

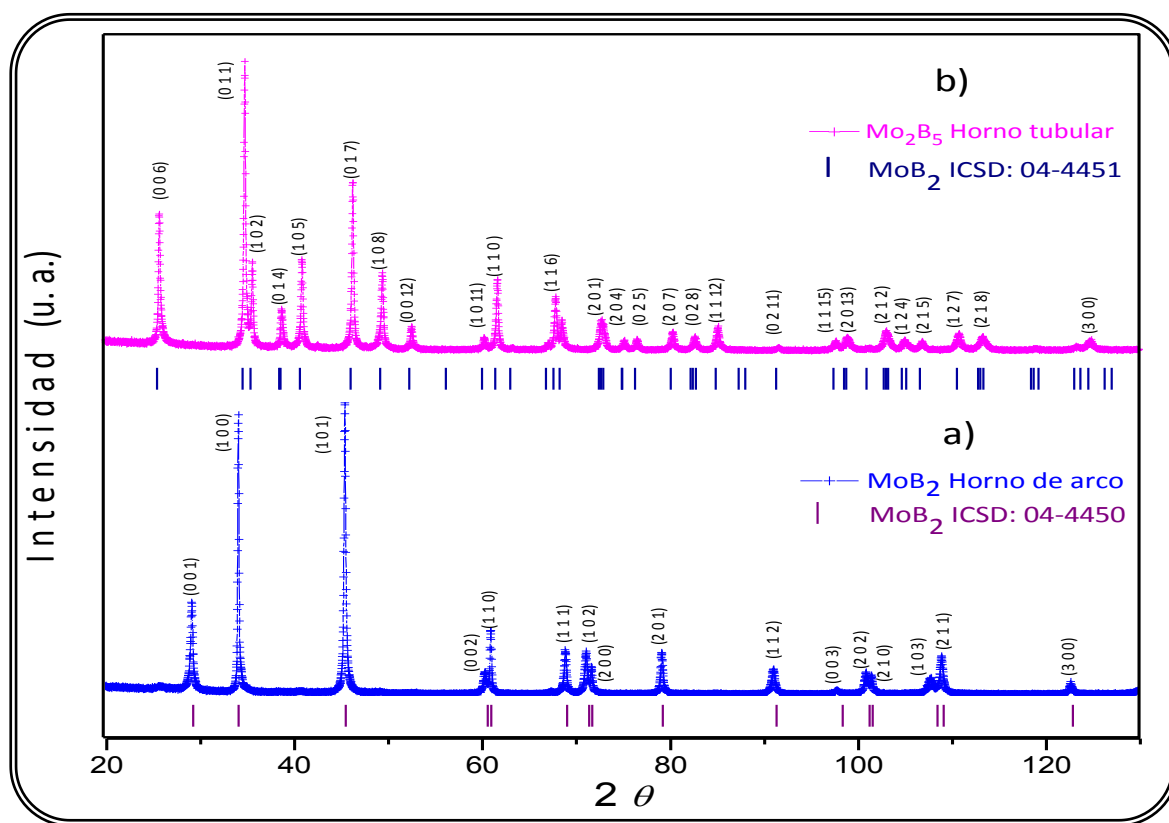


Figura 4.1 Difractogramas de los compuestos puros sintetizados mediante: a) horno de arco y b) atmósfera de argón en horno tubular. El patrón de difracción inferior se asemeja con la fase hexagonal (G. E. 191), mientras que el patrón de difracción superior se asemeja con la fase romboedral (G. E. 166) del diboruro de molibdeno MoB_2 .

En la figura 4.1 se presentan los resultados de las síntesis, se puede observar que al modificar el tratamiento térmico se obtienen diferentes fases cristalinas: P6/mmm (G. E. 191), para el caso de la síntesis por horno de arco, y R-3mH (G. E. 166), para la síntesis en horno tubular. En ambos casos se muestran barras indicadoras de las reflexiones para

cada patrón de difracción, las cuales corresponden a los compuestos de la base de datos ICSD, para el MoB₂ hexagonal corresponde al 04-4450 y para el Mo₂B₅ romboedral al 04-4451. Los datos de las fichas ICSD correspondientes se presentan en el apéndice 2 (tablas A2.1 y A2.2); para el caso del Mo₂B₅ romboedral la ficha de datos ICSD lo nombra como MoB₂, sin embargo en la sección de comentarios se indica que es Mo₂B₅.

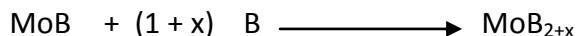
Asimismo podemos notar que sólo existen señales correspondientes a las fases antes mencionadas, por lo que consideramos que para ambas síntesis se obtienen fases puras, esto debido a la ausencia de reflexiones correspondientes a los reactivos utilizados: MoB y B amorfo.

Las barras mostradas en la parte inferior de cada patrón de difracción fueron obtenidas mediante la simulación del patrón de difracción de rayos X con la ayuda del programa computacional Diamond Crystal and Molecular Structure Visualization V 3.0 según los datos cristalográficos proporcionados por la base de datos ICSD: 04-4450¹ e ICSD: 04-4451².

4.1.2 Diboruros de molibdeno, MoB_{2+x}

Una vez que se comprobó la síntesis del diboruro de molibdeno estequiométrico en fase hexagonal mediante horno de arco y sin presencia de impurezas, se procedió a la síntesis de los diboruros de molibdeno no estequiométricos mediante horno de arco, MoB_{2+x} donde $x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ y 1.0 . Es importante mencionar que para $x = 0.1 - 0.4$, la fase MoB₂ hexagonal no se forma.

Las diferentes síntesis efectuadas están basadas, de forma general, en la siguiente reacción:



Una vez efectuada la síntesis para cada estequiometría el producto de forma esférica se pulverizó en un molino de bolas de ágata durante 90 minutos (Fritsch GmbH, modelo pulverisette 6), finalmente los polvos obtenidos se analizaron en un difractómetro de rayos X.

La figura 4.2 muestra los difractogramas de rayos X correspondientes a los compuestos MoB_{2+x}. En esa figura se comparan con el patrón de difracción del diboruro de molibdeno con composición nominal MoB₂ sintetizado mediante horno de arco, así como las barras que corresponden a las reflexiones reportadas en la literatura: i) MoB₂ con una celda

hexagonal y un grupo espacial P6/mmm (G. E. 191), cuyos parámetros de red son $a = 3.039 \text{ \AA}$ y $c = 3.055 \text{ \AA}$ (ICSD: 04-4450); ii) MoB_2 con celda hexagonal y grupo espacial P6/mmm (G. E. 191) con parámetros de red $a = 3.0049 \text{ \AA}$ y $c = 3.1728 \text{ \AA}$ (ICSD: 08-1806) y iii) Mo_2B_5 con celda romboedral y grupo espacial R-3mH (G. E. 166) cuyos parámetros de red son $a = 3.0136 \text{ \AA}$ y $c = 20.961 \text{ \AA}$ (ICSD: 04-4451). Los datos de las fichas ICSD correspondientes se muestran en el apéndice 2, tablas A2.1, A2.3 y A2.2, respectivamente.

Podemos observar que para la composición nominal $\text{MoB}_{2.5}$ se tiene mayoritariamente la fase hexagonal P6/mmm, los índices de Miller de esta fase se encuentran marcados entre paréntesis en el difractograma principal. Sin embargo se muestra también en el interior un acercamiento, que va de 20 a 50° en 2θ , en donde se puede observar la presencia de la reflexión (0 0 1), alrededor de 28° , que nos indica la existencia de la fase hexagonal con parámetro de red c mayor que la fase hexagonal mayoritaria. Además de estas fases hexagonales presentes, podemos observar reflexiones importantes (que no están marcadas con los índices de Miller respectivos, pero que estos se muestran en la figura 4.1) que corresponden a la presencia de la fase Mo_2B_5 romboedral (R-3mH, G. E. 166).

Si observamos el patrón de difracción que corresponde a la composición nominal $\text{MoB}_{2.6}$ (color aqua) podemos ver que se tienen presentes dos fases: mayoritariamente la fase hexagonal P6/mmm y en menor proporción la fase romboedral R-3mH. Cabe señalar que la fase hexagonal con desplazamientos de las reflexiones hacia bajos ángulos no es perceptible en esta muestra, hecho que se podría ver reflejado en parámetros de red pequeños en comparación con los que presenta el MoB_2 hexagonal antes mencionados.

Analizando el patrón de difracción correspondiente a la composición nominal $\text{MoB}_{2.7}$ (color morado), podemos ver que principalmente se compone de MoB_2 hexagonal (P6/mmm), sin embargo en la gráfica de acercamiento también podemos observar la presencia de la reflexión (0 0 1), alrededor de 28° , la cual se atribuye a la fase hexagonal con parámetros de red mayores que los parámetros de red de la fase hexagonal mayoritaria.

Para las composiciones nominales $\text{MoB}_{2.8}$ y $\text{MoB}_{2.9}$ (patrones de difracción en verde y rojo, respectivamente) podemos observar que ambos presentan prácticamente las mismas fases: la fase romboedral R-3mH y las dos fases hexagonales P6/mmm. Para el compuesto nominal MoB_3 se presenta la fase hexagonal P6/mmm con menor parámetro c mayoritariamente, aunque en el acercamiento es notoria la mezcla de fases hexagonales antes mencionadas. También se puede observar que en este compuesto se tiene presente la fase romboedral del Mo_2B_5 .

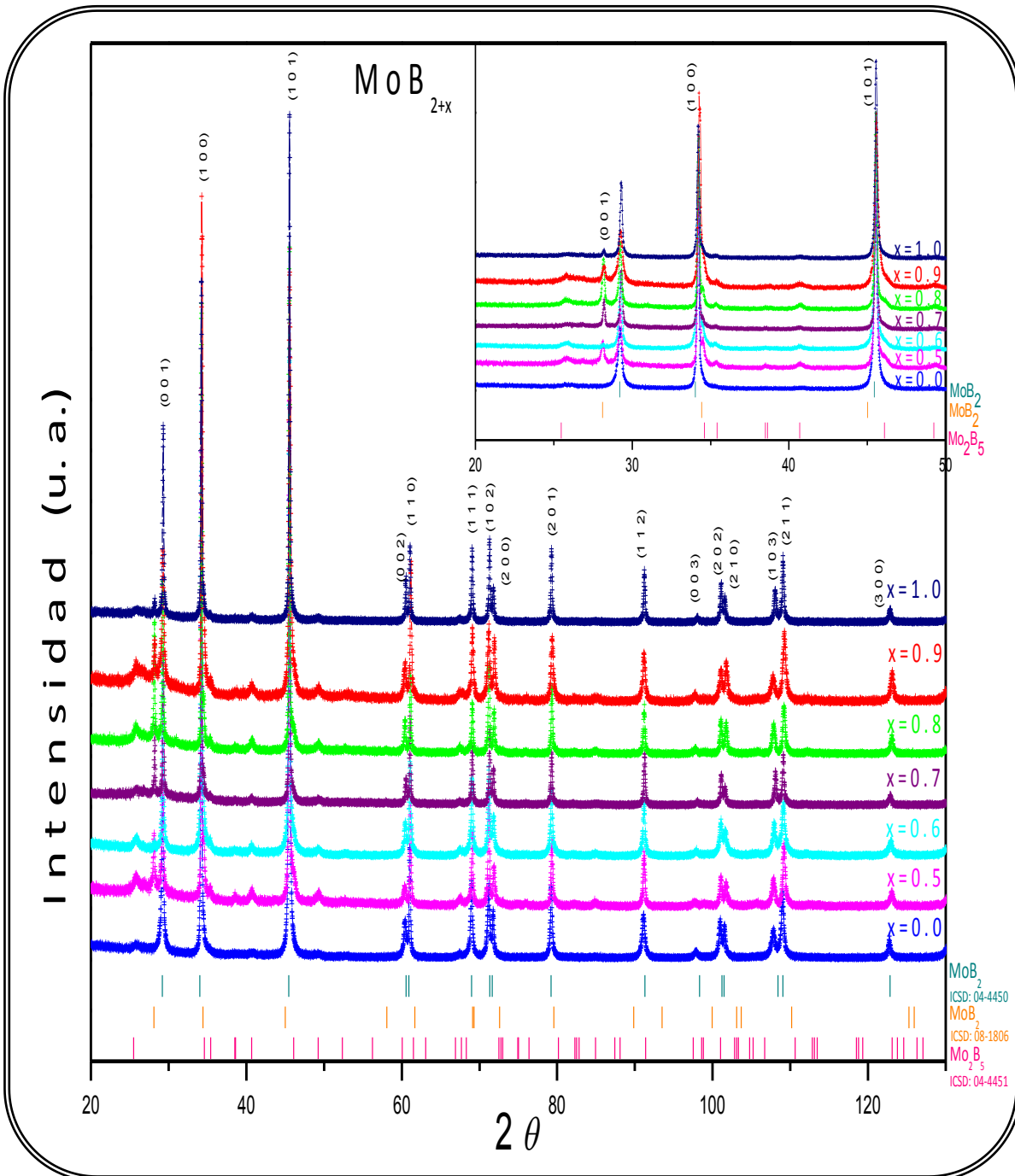


Figura 4.2 Difractogramas de los compuestos sintetizados mediante horno de arco con variación en la estequiometría de boro, desde 2.5 hasta 3.0. En la parte inferior se muestran las barras indicadoras para las reflexiones de Bragg ($\color{blue}{|}$, $\color{orange}{|}$ y $\color{magenta}{|}$) que se asemejan con las fases hexagonales (G. E. 191 $\color{blue}{|}$ y $\color{orange}{|}$) del MoB_2 y la fase romboedral (G. E. 166, $\color{magenta}{|}$) del Mo_2B_5 .

En resumen, los patrones de difracción mostrados en la figura 4.2, presentan una mezcla de fases, la tabla 4.1 muestra dichas fases.

Tabla 4.1 Fases obtenidas en la síntesis del diboruro de molibdeno con exceso de boro. El número corresponde al asignado por la base de datos ICSD, para el caso de las fases hexagonales corresponde a 04-4450 y 08-1806, para el caso de la fase romboedral es 04-4451.

Composición nominal	Fases obtenidas		
	MoB ₂ ICSD: 04-4450	MoB ₂ ICSD: 08-1806	Mo ₂ B ₅ ICSD: 04-4451
MoB ₂	X		
MoB _{2.5}	X	X	X
MoB _{2.6}	X	X	X
MoB _{2.7}	X	X	
MoB _{2.8}	X	X	X
MoB _{2.9}	X	X	X
MoB _{3.0}	X	X	X

Por último se llevó a cabo el refinamiento por el método de Rietveld mediante el programa computacional FullProf Suite Windows Vista V. Jan 2010 (figura 4.3 a figura 4.8 para MoB_{2.5} a MoB_{3.0} respectivamente) para los compuestos sintetizados mediante horno de arco, con la finalidad de conocer a fondo la cristalografía del sistema. Los refinamientos se efectuaron mediante la refinación de tres fases: las dos hexagonales y la fase romboedral.

Cabe señalar que para diferenciar entre la fase hexagonal MoB₂ P6/mmm (G. E. 191) con parámetros de red $a = 3.039 \text{ \AA}$ y $c = 3.055 \text{ \AA}$ (ICSD: 04-4450) y la fase hexagonal MoB₂ P6/mmm (G. E. 191) con parámetros de red $a = 3.0049 \text{ \AA}$ y $c = 3.1728 \text{ \AA}$ (ICSD: 08-1806) se nombrarán como MoB₂, para la primera fase mencionada, y como MoB_{2+x} para la fase con mayor parámetro de red c . Este hecho es debido a que la primera fase es estequiométrica; sin embargo, la fase MoB_{2+x} es no estequiométrica, de forma que presenta exceso de boro o deficiencias de molibdeno, como se ha reportado en el compuesto isoestructural NbB_{2+x} (exceso de boro) o Nb_{1-x}B₂ (deficiencia de niobio)³. Para el caso de la fase romboedral R-3mH (G. E. 166, ICSD: 04-4451) se hará referencia como Mo₂B₅; el hecho de incluir esta fase en los refinamientos es debido a que se presenta como impureza en la mayor parte de los compuestos con exceso de boro, o bien, con vacancias de molibdeno.

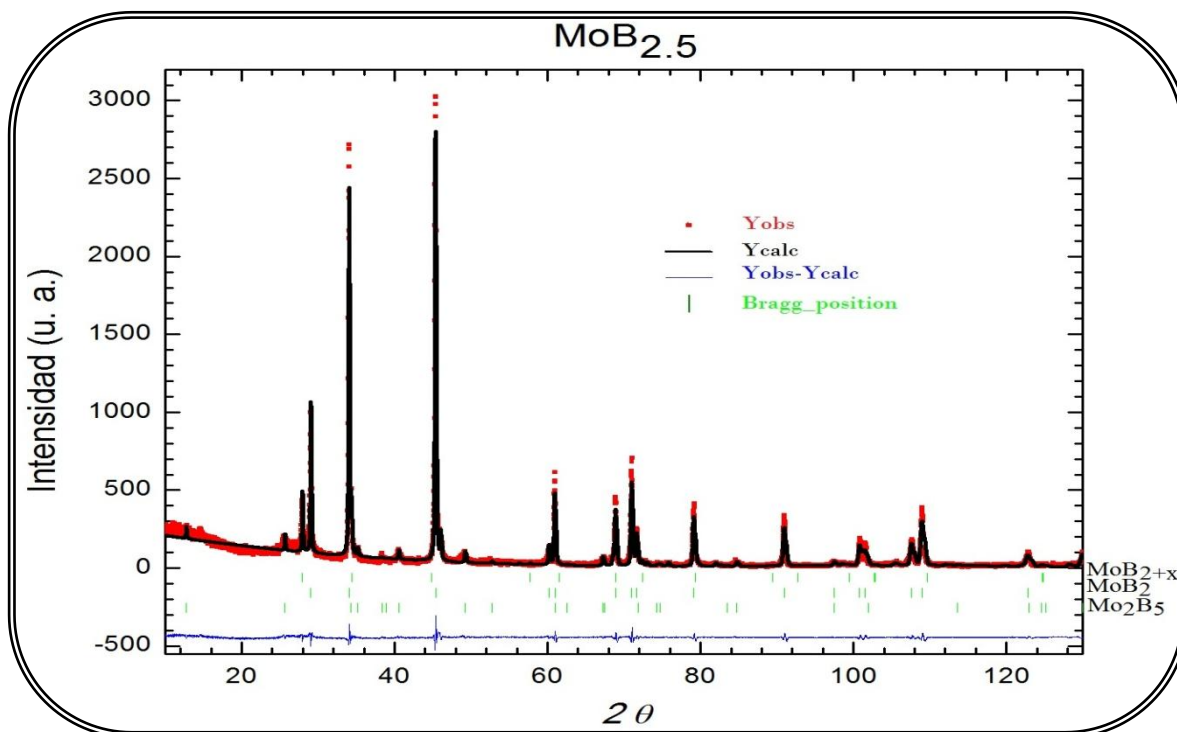


Figura 4.3 Refinamiento de Rietveld para el $\text{MoB}_{2.5}$ para tres fases: MoB_{2+x} (simetría P6/mmm, G. E. 191), MoB_2 (simetría P6/mmm, G. E. 191) y Mo_2B_5 (simetría R-3mH, G. E. 166).

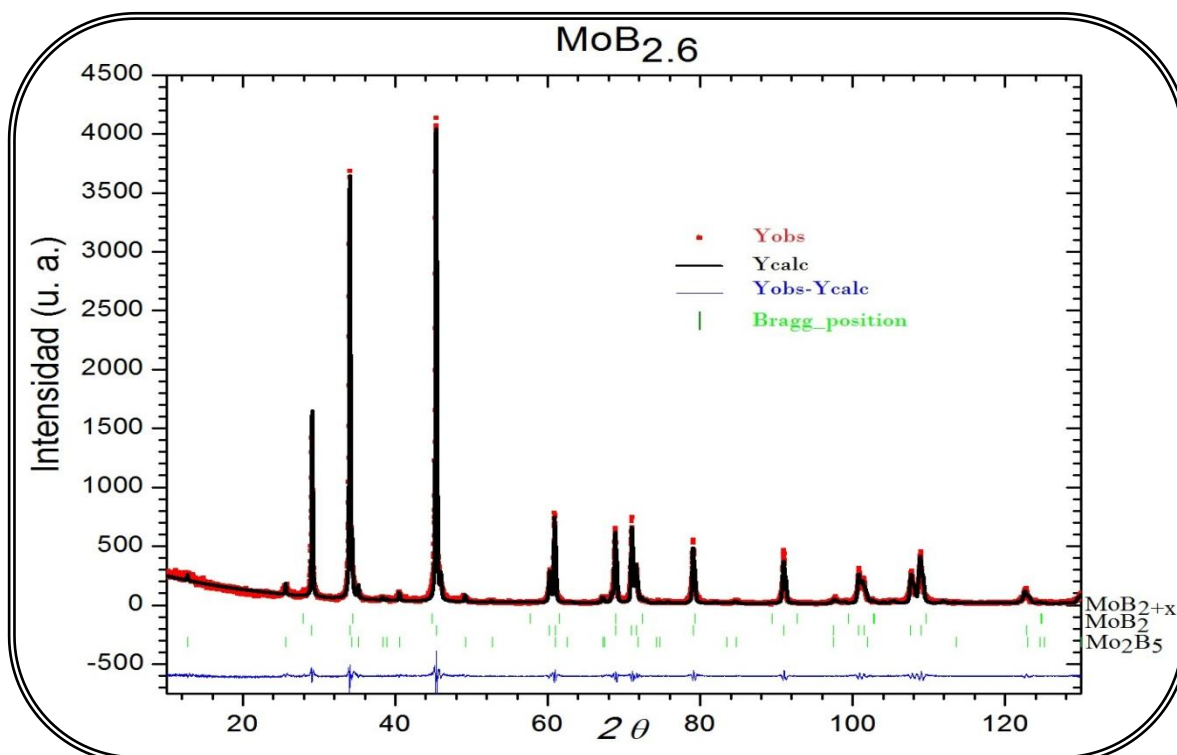


Figura 4.4 Refinamiento de Rietveld para el $\text{MoB}_{2.6}$ para las fases: MoB_{2+x} (simetría P6/mmm, G. E. 191), MoB_2 (simetría P6/mmm, G. E. 191) y Mo_2B_5 (simetría R-3mH, G. E. 166).

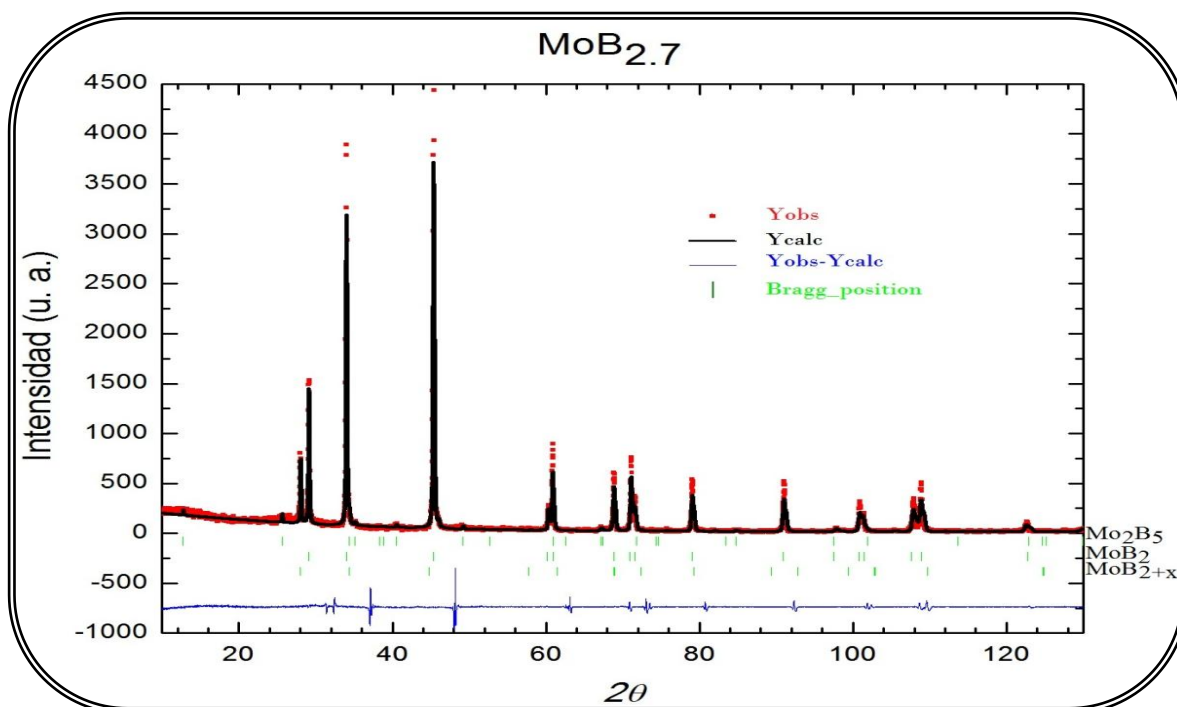


Figura 4.5 Refinamiento de Rietveld para el diboruro de molibdeno con estequiometría MoB_{2.7} bajo tres fases: Mo₂B₅, MoB₂ y MoB_{2+x}.

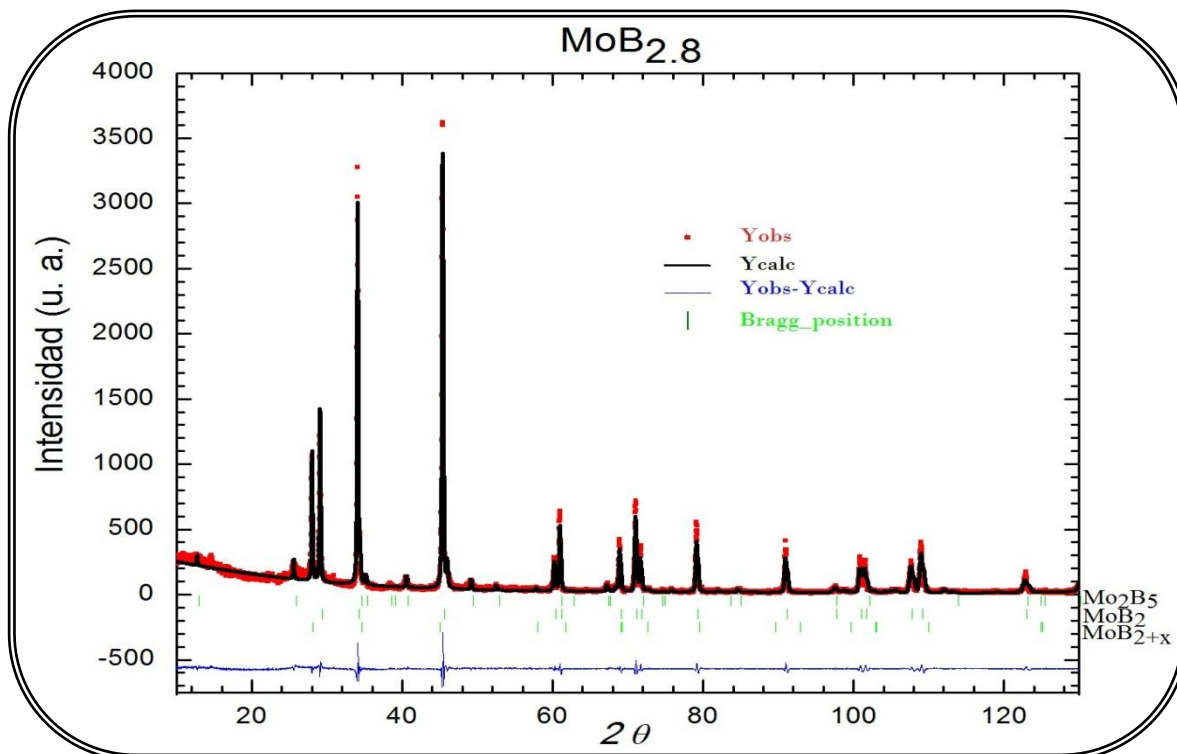


Figura 4.6 Refinamiento de Rietveld para el MoB_{2.8} con tres fases: Mo₂B₅ (simetría R-3mH, G. E. 166), MoB₂ (simetría P6/mmm, G. E. 191) y MoB_{2+x} (simetría P6/mmm, G. E. 191).

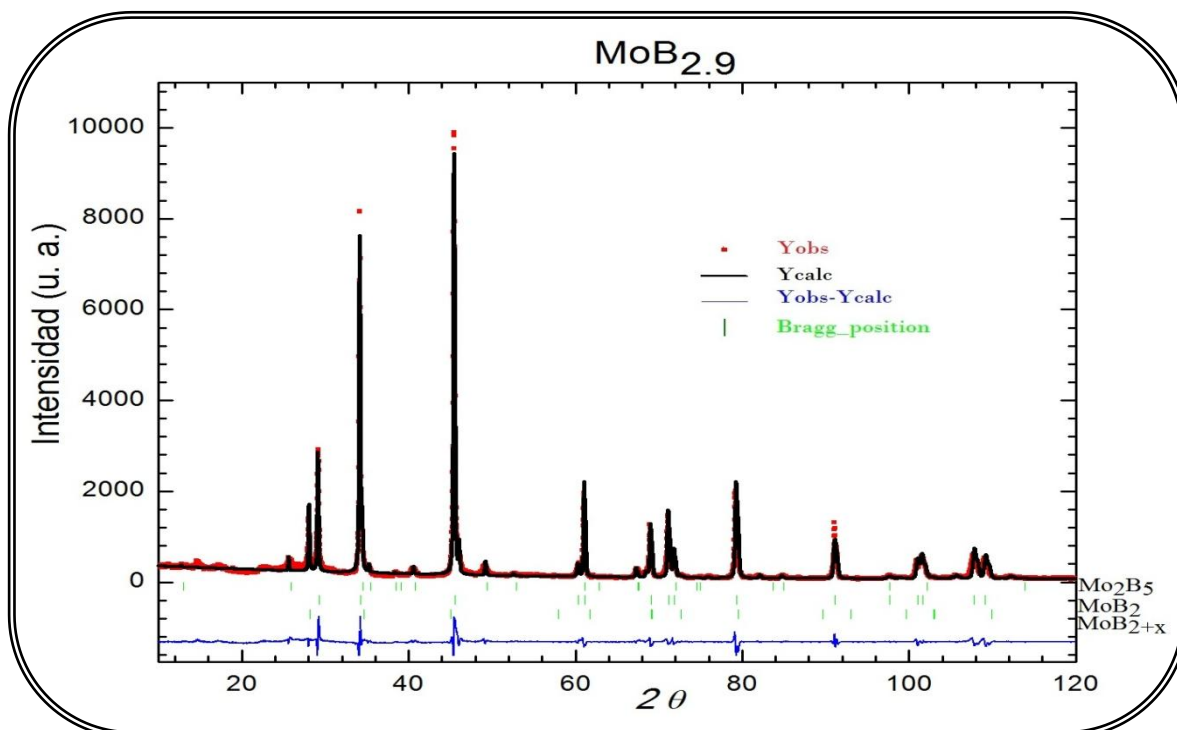


Figura 4.7 Refinamiento de Rietveld para el diboruro de molibdeno, $\text{MoB}_{2.9}$, mediante al análisis con tres fases: Mo_2B_5 , MoB_2 y MoB_{2+x} .

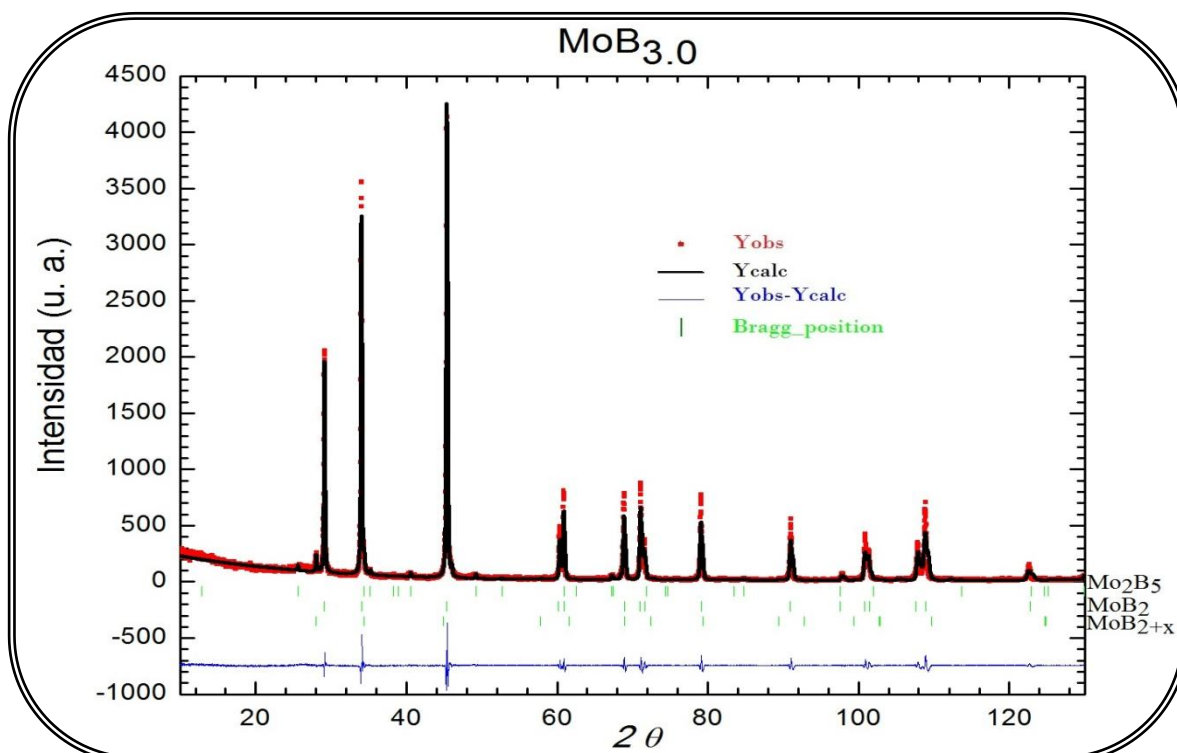


Figura 4.8 Refinamiento de Rietveld para el diboruro de molibdeno con estequiometría $\text{MoB}_{3.0}$, el refinamiento se efectuó mediante la presencia de tres fases: Mo_2B_5 (simetría R-3mH, G. E. 166), MoB_2 (simetría P6/mmm, G. E. 191) y MoB_{2+x} (simetría P6/mmm, G. E. 191).

Para la muestra con composición nominal $\text{MoB}_{2.9}$ (figura 4.7) el refinamiento se efectuó en el intervalo de 10 a 120° en 2θ . Los datos obtenidos de los refinamientos para las tres fases que se analizaron son mostrados en la tabla 4.2. Es importante mencionar que la discusión se basa en términos de la composición nominal (MoB_{2+x} , donde $x = 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.9$ y 3.0), los estudios efectuados mediante el refinamiento de Rietveld no nos permiten cuantificar la composición de boro, es por esta razón que en la tabla 4.2 no se muestran los valores de ocupación para el molibdeno y el boro.

Como se mencionó en el capítulo 2 de este escrito (pág. 16), es bastante complicado obtener una fase pura para los sistemas a base de Mo-B. En la tabla se puede ver que en todos los compuestos se tiene la presencia de tres fases primordialmente, dos hexagonales (MoB_2 y Mo_{2+x}) y una romboedral (Mo_2B_5). Para todas las estequiometrías trabajadas en estos compuestos se observa que la fase mayoritaria corresponde a la celda cristalina hexagonal para el diboruro de molibdeno estequiométrico, MoB_2 . La relación que existe entre los parámetros de red (mostrada como c/a) para esta fase en general no varía en estos sistemas.

La segunda fase mayoritaria es la fase hexagonal de MoB_{2+x} , se puede ver que al incrementar la cantidad de boro en el compuesto el porcentaje de esta fase comienza a disminuir y el de la fase estequiométrica, MoB_2 , comienza a aumentar. Lo anterior nos indica que la celda cristalina para la fase no estequiométrica tiene un límite máximo de inserción de boro, lo cual finalmente modifica el parámetro de red c , que como se verá más adelante, es el factor determinante para la presencia de superconductividad en los diboruros de metales de transición. Cabe resaltar que la muestra con menor contenido de boro, $\text{MoB}_{2.5}$, presenta la mayor cantidad de fase no estequiométrica (MoB_{2+x}) y el mayor valor de parámetro c de todas las muestras sintetizadas.

En todos los compuestos se presenta como impureza minoritaria la fase romboedral (R-3mH, G. E. 166), que en el diagrama de fases (capítulo 2, pág. 16) se forma a menores temperaturas de síntesis.

Se debe mencionar que al aumentar el contenido de boro en la fase hexagonal se incrementan la cantidad de vacancias de molibdeno, lo cual podría repercutir en el aumento del parámetro c ; sin embargo, para estos compuestos no se logra un aumento de dicho parámetro con el aumento de concentración de boro debido a que se tiene una mezcla de fases, lo cual hace más difícil la caracterización por otros métodos, como por ejemplo por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X.

Tabla 4.2 Resultados obtenidos del refinamiento por el método de Rietveld para los diboruros de molibdeno con exceso de boro, del tipo MoB_{2+x} . El valor mostrado entre paréntesis corresponde a la incertidumbre proporcionada por el programa FullProf.

Parámetro	$\text{MoB}_{2.5}$	$\text{MoB}_{2.6}$	$\text{MoB}_{2.7}$	$\text{MoB}_{2.8}$	$\text{MoB}_{2.9}$	$\text{MoB}_{3.0}$
MoB_{2+x}						
Simetría P6/mmm (# 191)						
a (Å)	3.0122 (1)	3.0135 (2)	3.0159 (4)	3.0114 (5)	3.0111 (5)	3.0164 (3)
c (Å)	3.1922 (1)	3.1732 (3)	3.1837 (6)	3.1878 (7)	3.1834 (7)	3.1843 (5)
V (Å ³)	25.08 (3)	24.96 (2)	25.08 (4)	25.04 (3)	25.00 (3)	25.09 (3)
c/a	1.059	1.053	1.055	1.058	1.057	1.055
% Fase MoB_{2+x}	34.1 (3)	17.4 (1)	13.6 (5)	20.8 (1)	10.6 (1)	11.4 (2)
Mo_2B_5						
Simetría R-3mH (# 166)						
a (Å)	3.0375 (2)	3.0373 (4)	3.0375 (3)	3.0370 (3)	3.0341 (4)	3.0340 (3)
c (Å)	20.8249 (3)	20.8922 (3)	20.8249 (3)	20.9096 (4)	20.8740 (4)	20.8740 (3)
V (Å ³)	166.40 (3)	166.91 (4)	166.40 (4)	167.00 (3)	166.40 (4)	166.41 (4)
% Fase Mo_2B_5	6.0 (3)	1.0 (5)	1.1 (2)	0.2 (1)	9.2 (6)	7.8 (3)
MoB_2						
Simetría P6/mmm (# 191)						
a (Å)	3.0394 (4)	3.0420 (3)	3.0416 (3)	3.0393 (3)	3.0343 (4)	3.0423 (3)
c (Å)	3.0737 (2)	3.0710 (4)	3.0662 (3)	3.0729 (4)	3.0688 (4)	3.0668 (4)
V (Å ³)	24.59 (3)	24.61 (4)	24.57 (4)	24.58 (3)	24.47 (3)	24.58 (3)
c/a	1.011	1.009	1.008	1.011	1.011	1.008
% Fase MoB_2	59.9 (8)	81.6 (3)	85.2 (4)	77.0 (8)	80.2 (6)	80.7 (7)
Información sobre el refinamiento						
R_p	17.4	14.3	18.1	17.4	15.5	17.1
R_{wp}	22.7	18.9	24.8	23.3	20.0	24.7
R_e	11.1	10.3	10.6	10.3	6.2	10.6
χ^2	2.1	1.8	2.3	2.3	3.2	2.3

De la tabla podemos ver la información que muestra el programa sobre el ajuste del refinamiento, valores que nos indican que para estos cálculos de ajuste no se acoplan demasiado las reflexiones observadas y las reflexiones calculadas, el problema de estos refinamientos es que no se logró refinar las ocupaciones atómicas para cada una de las fases, además de que podrían existir orientaciones preferenciales que también estén

afectando directamente la diferencia entre patrón experimental y observado, lo cual finalmente repercute en los criterios de ajuste. Podemos ver que el factor ponderado de peso, R_{wp} , para todos los refinamientos es el que presenta el mayor valor de todos los criterios, que desde el punto de vista matemático es el más significativo, claro indicador de que es necesario considerar otros factores dentro del refinamiento.

4.1.3 Diboruros de niobio, $NbB_{2.5}$

En la búsqueda de diboruros superconductores con diferentes metales de transición se ha reportado que el NbB_{2+x} presenta temperaturas de transición de alrededor de 9.5 K. Este tipo de diboruros han sido sintetizados mediante técnicas en estado sólido relativamente sencillas, como la síntesis a presión atmosférica: i) de pastillas situadas dentro de tubos de acero inoxidable bajo flujo de argón a 1000 °C durante 3 horas⁴, ii) muestras colocadas en hojas de tungsteno las cuales se encuentran entre dos lingotes de W y sintetizadas a una temperatura de 1700 °C durante 2 horas⁵ o bien iii) pastillas puestas dentro de tubos de cuarzo sellados al vacío y calcinados durante 72 horas a diferentes temperaturas (1000, 1200 y 1400 °C)³. Como se mencionó en el capítulo 3 (pág. 24) la síntesis de los diboruros de niobio con exceso de boro, $NbB_{2.5}$, se llevó a cabo mediante reacción en estado sólido de pastillas en tubos de acero inoxidable bajo atmósfera de argón durante 3 horas, la temperatura de síntesis fue de 1000, 1050 y 1100 °C.

Una vez obtenidas las muestras se efectuó el análisis de difracción de rayos X por el método de polvos para corroborar la formación del diboruro de niobio con estructura cristalina hexagonal P6/mmm (G. E. 191). En la figura 4.9 se muestra el difractograma de las muestras sintetizadas a diferentes temperaturas. Se puede ver que en los tres casos las muestras se encuentran puras: no hay presencia de reflexiones que correspondan a los reactivos iniciales ni a ninguna otra impureza. Las barras mostradas en la parte inferior del difractograma corresponden a las reportadas por Lönnberg⁶ para el diboruro de niobio estequiométrico con grupo espacial P6/mmm y parámetros de red $a = 3.102$ y $c = 3.321$, la ficha con todos los datos de la base ICSD se muestran en el apéndice 2, tabla A2.4.

Posteriormente para estos compuestos se llevó a cabo el análisis por el método de Rietveld mediante el programa computacional FullProf Suite Windows Vista V. Jan 2010 (figura 4.10, figura 4.11 y figura 4.12, para la síntesis del $NbB_{2.5}$ a 1000, 1050 y 1100 °C respectivamente) con la finalidad de obtener mayor información sobre la cristalografía del compuesto.

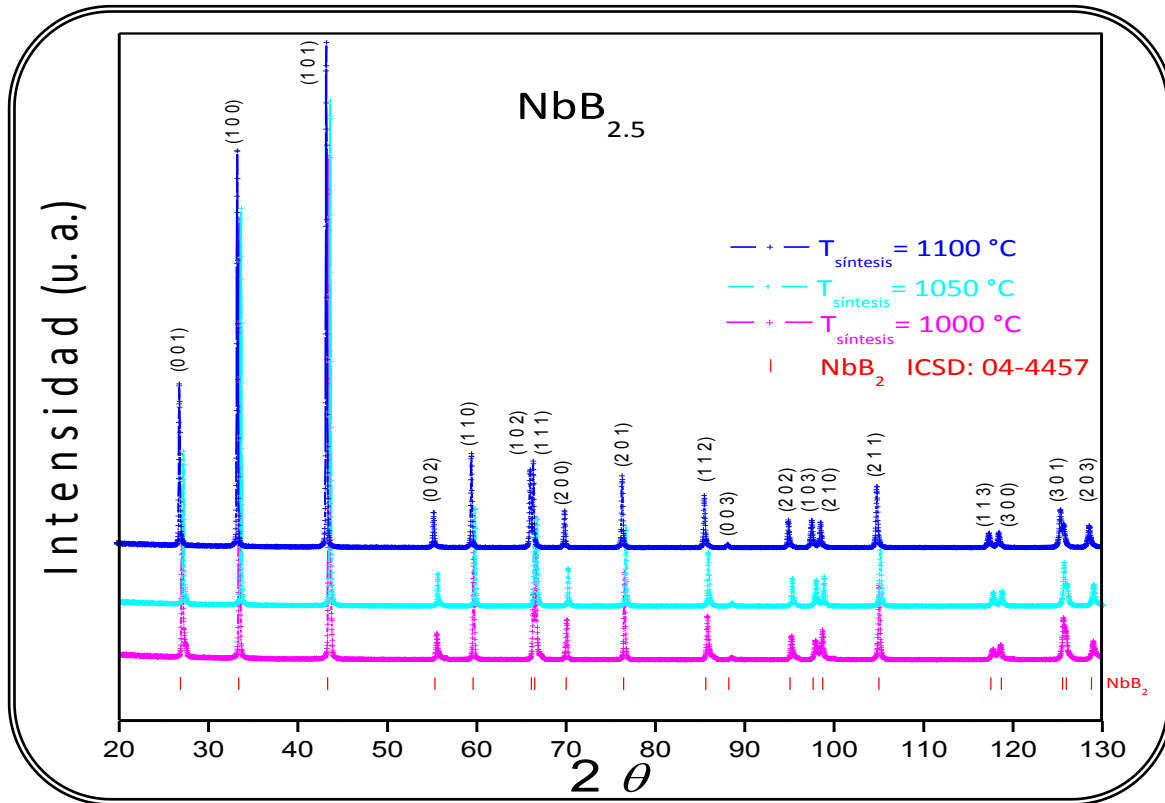


Figura 4.9 El difractograma corresponde al compuesto puro $\text{NbB}_{2.5}$ sintetizado a diferentes temperaturas, el cual se asemeja con la fase hexagonal (G. E. 191) del diboruro de niobio, NbB_2 . En la parte inferior se muestran las barras indicadoras para las reflexiones de Bragg de la fase hexagonal indicándose el número asignado por la base de datos de la ICSD.

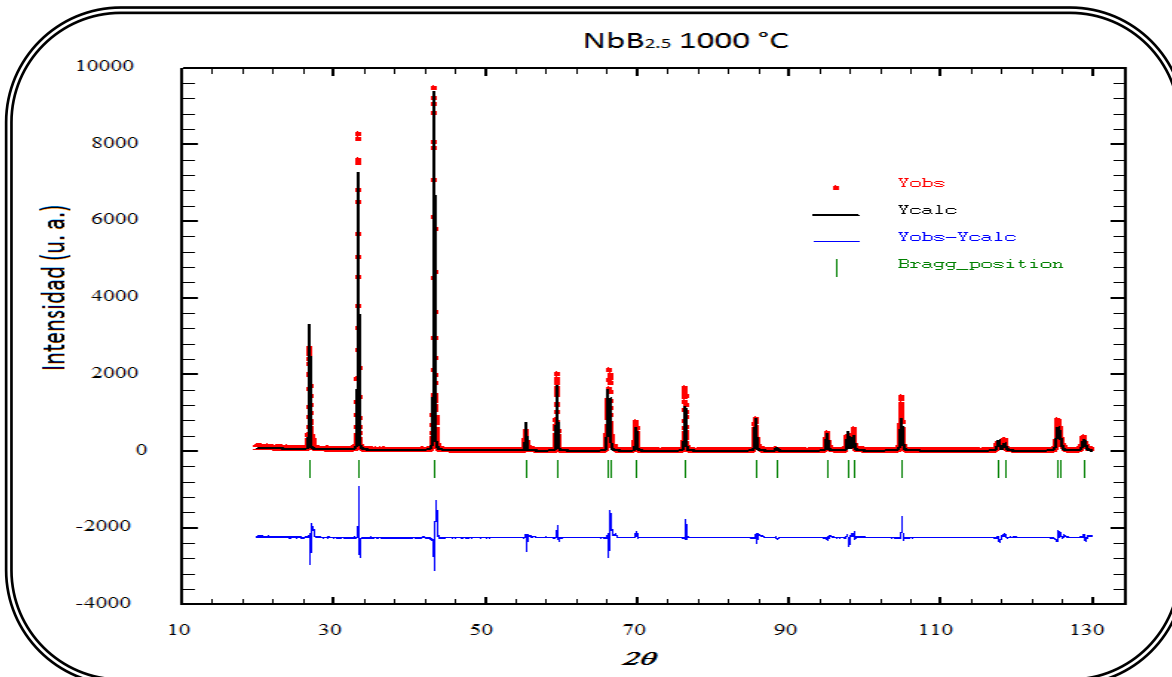


Figura 4.10 Refinamiento de Rietveld para el $\text{NbB}_{2.5}$ sintetizado a 1000 °C bajo la simetría $P6/mmm$.

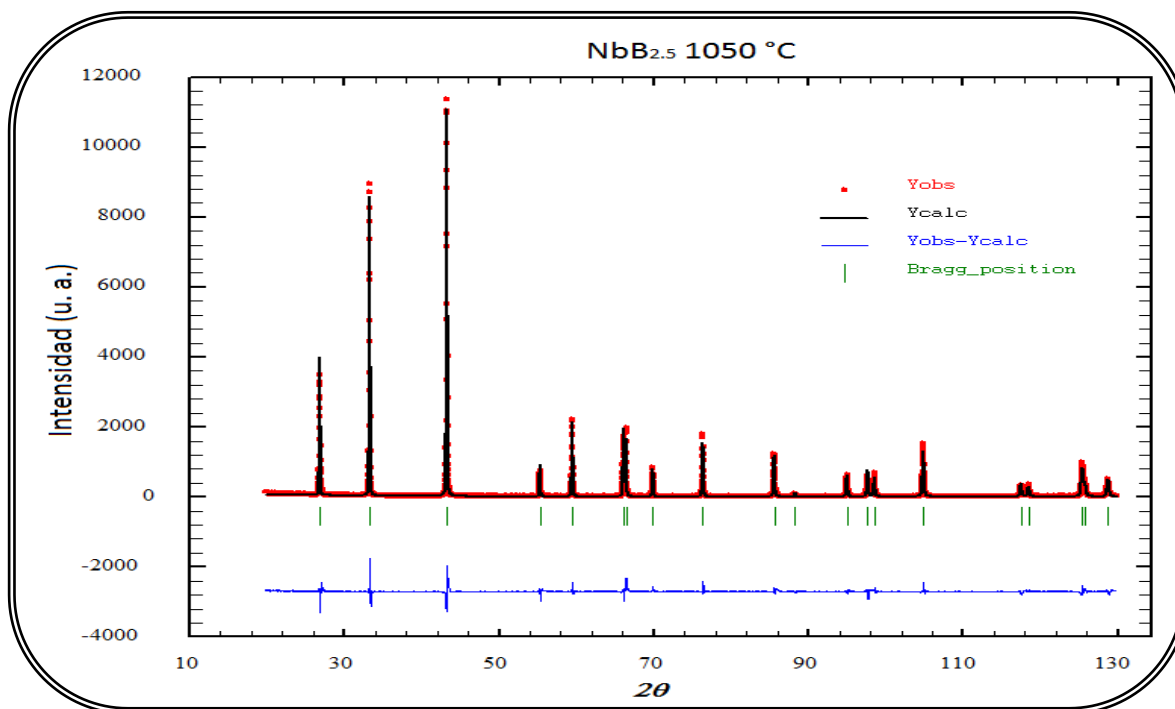


Figura 4.11 Refinamiento de Rietveld para el NbB_{2.5} sintetizado a 1050 °C bajo la simetría descrita por el grupo espacial 191, P6/mmm.

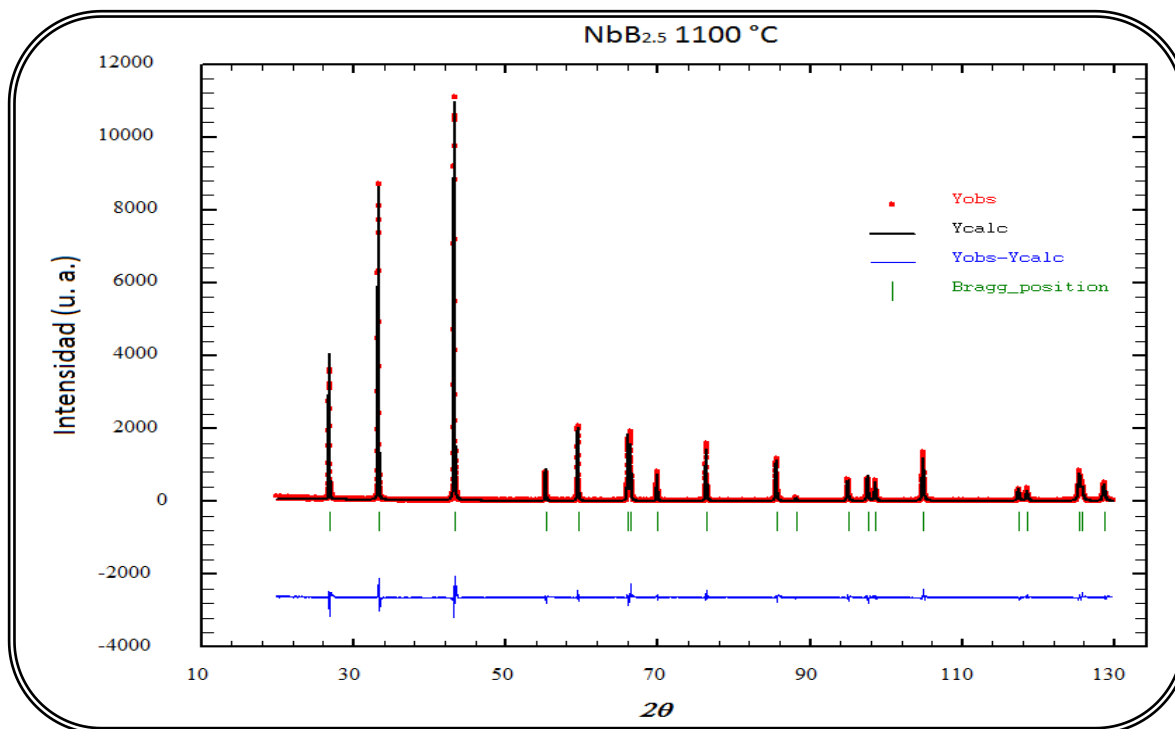


Figura 4.12 Refinamiento de Rietveld para el NbB_{2.5} sintetizado a 1100 °C bajo la simetría P6/mmm, G. E. 191.

Finalizados dichos refinamientos se pueden extraer los parámetros estructurales que describan con mayor exactitud al producto obtenido en cada síntesis. Los resultados correspondientes a parámetros de red, ocupación atómica así como la información del refinamiento se muestran en la tabla 4.3. En la sección de ocupación de niobio y de boro el número mostrado expresa el valor de la ocupación desde el punto de vista de Wyckoff, para el caso de Nb la posición de Wyckoff corresponde a 1a (0, 0, 0) y para el boro 2d (1/3, 2/3, 1/2). Sabiendo lo anterior es posible determinar la relación que existe entre boro y niobio, valores que también se muestran en la tabla.

Tabla 4.3 Resultados obtenidos del refinamiento por el método de Rietveld para las muestras de NbB_{2.5}, libres de impurezas y sintetizadas a diferentes temperaturas. El valor mostrado entre paréntesis corresponde a la incertidumbre proporcionada por el programa FullProf.

Parámetro	NbB _{2.5}	NbB _{2.5}	NbB _{2.5}
	T _{síntesis} = 1000 °C	T _{síntesis} = 1050 °C	T _{síntesis} = 1100 °C
<i>a</i> (Å)	3.10578 (3)	3.10527 (2)	3.10436 (3)
<i>c</i> (Å)	3.31532 (4)	3.31919 (2)	3.32144 (3)
<i>V</i> (Å ³)	27.695 (1)	27.718 (1)	27.721 (1)
Ocupación Nb	0.04348 (132)	0.04696 (91)	0.04624 (135)
Ocupación B	0.10895 (331)	0.10798 (210)	0.10854 (318)
Relación B/Nb	2.50575	2.29940	2.34731
Enlace Nb-B (Å)	2.442	2.443	2.444
Enlace B-B (Å)	1.793	1.793	1.792
R _p	23.2	12.6	11.5
R _{wp}	30.9	18.1	17.0
R _e	8.65	7.89	8.12
χ ²	12.72	5.279	4.386
<i>c/a</i>	1.06747	1.06889	1.06992

De los refinamientos se obtienen distintos valores que nos muestran la información sobre el ajuste realizado, estos nos indican cuan bueno es el refinamiento efectuado. Se puede ver que los criterios de ajuste para el compuesto NbB_{2.5} sintetizado a 1000 °C son los más altos de los tres compuestos; en la gráfica (figura 4.10) es claro que no se tiene un buen

refinamiento: las intensidades del patrón calculado no se ajustan perfectamente con las intensidades observadas, hecho que puede ser debido a orientaciones preferenciales en la muestra analizada, además de que en la reflexión (0 0 1) se tienen asimetrías que no se consideraron en el refinamiento. Lo anterior repercute directamente en los criterios de ajuste, como se vio en el capítulo 3, el factor del perfil R_p y el factor ponderado del perfil R_{wp} consideran las intensidades observadas y calculadas en el i -ésimo paso, y el factor esperado R_e considera las intensidades observadas, si no hay un buen ajuste no se logran minimizar estos criterios y se obtienen valores elevados que, en última instancia, afecta la bondad del refinamiento χ^2 . Para las temperaturas de síntesis 1050 y 1100 °C las diferencias entre los patrones observados y calculados no son tan grandes, lo cual implica que los criterios de ajuste serán más pequeños, como se puede ver de la tabla, y nos indica que se tiene un mejor ajuste en el refinamiento de cada muestra.

El hecho a considerar en este tipo de sistemas es que se tiene una composición no estequiométrica, ya sea exceso de boro, o bien deficiencia de niobio, es por esto que se tratarán los datos como la razón de boro con respecto a niobio, B/Nb. Estudios en diboruros de metales de transición muestran que el exceso de boro se incorpora en la fase creando vacancias en los sitios del metal, en lugar de incorporándose en sitios intersticiales. Higashi *et al.*⁷ han confirmado la existencia de planos contraídos, pero no la existencia de átomos de boro intersticiales, lo cual es congruente con el hecho de que los panales de abeja formados por el boro son muy rígidos y por lo tanto sería muy difícil encontrar sitios intersticiales para el boro adicional⁸.

Además de la información del refinamiento mostrada en la tabla 4.3 se obtuvieron los ángulos formados entre B-Nb-B y B-B-B para las tres muestras, valores que se presentan a continuación en la tabla 4.4, asimismo en la figura 4.13 se muestran gráficamente los ángulos mencionados. El ángulo B-Nb-B aumenta constantemente con el aumento en la temperatura de síntesis, lo cual es congruente con el aumento del parámetro de red c y el aumento en las distancias de enlace Nb-B. Aunado a esto podemos ver que el ángulo formado por B-B-B no varía en absoluto debido al fuerte enlace covalente que existe en los planos de boro.

Tabla 4.4 Ángulos formados entre los átomos B-Nb-B y B-B-B obtenidos del refinamiento para $NbB_{2.5}$ sintetizado a diferentes temperaturas.

Parámetro	$NbB_{2.5}$	$NbB_{2.5}$	$NbB_{2.5}$
	$T_{síntesis} = 1000\text{ °C}$	$T_{síntesis} = 1050\text{ °C}$	$T_{síntesis} = 1100\text{ °C}$
Ángulo B-Nb-B (°)	85.50	85.58	85.63
Ángulo B-B-B (°)	119.99	119.99	119.99

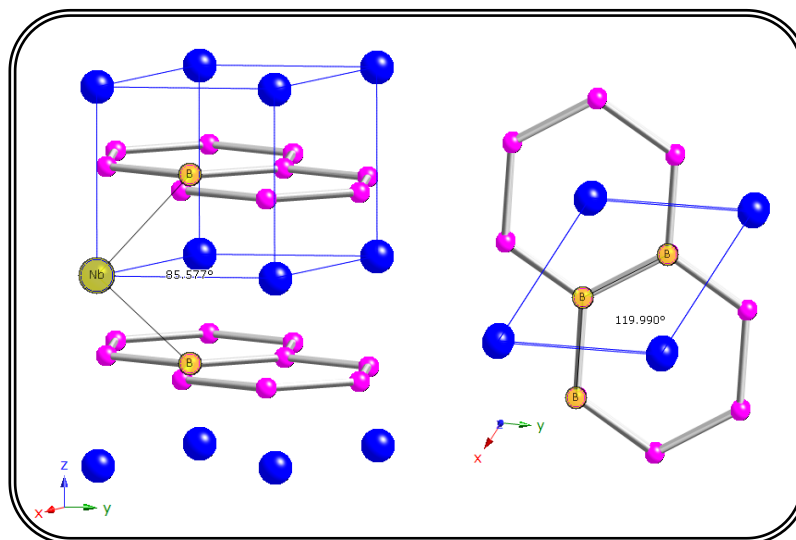


Figura 4.13 Muestra los ángulos formados por B-Nb-B y B-B-B en el $\text{NbB}_{2.5}$.

La razón $(\text{B/Nb})_{\text{Rietveld}}$ para los tres compuestos muestra valores que no se pueden correlacionar directamente con la temperatura de síntesis. De acuerdo con Ren *et al.* al aumentar la temperatura de síntesis gradualmente se inducen vacancias de niobio³, lo cual significa que la razón B/Nb aumenta, sin embargo lo que reportan no muestra claramente los cambios en esta relación para las temperaturas de síntesis que en este trabajo se han manejado. Nosotros lo que encontramos es que al aumentar la temperatura de síntesis la razón $(\text{B/Nb})_{\text{Rietveld}}$ disminuye, lo cual repercute en la variación de los parámetros de red, distancias interatómicas y, como se verá más adelante, influye también en la temperatura crítica de transición al estado superconductor.

En lo referente a los parámetros de red a y c de las muestras sintetizadas en este trabajo podemos notar que al aumentar la temperatura de síntesis a decrece y el parámetro c aumenta, es por esto que al final de la tabla se muestra la relación que existe entre dichos parámetros y observamos un incremento en la relación c/a conforme aumenta la temperatura de síntesis, lo cual concuerda con los resultados de Ren *et al.*: al aumentar la temperatura de síntesis de 1000 °C hasta 1500 °C la relación c/a para los parámetros reportados es 1.0479 y 1.0717, respectivamente; el parámetro c se incrementa de 3.258 Å a 3.303 Å³. De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla 4.3 el volumen de la celda aumenta conforme a disminuye y c crece. En la figura 4.14 se muestra la variación de los parámetros de red en función de la temperatura de síntesis, es notorio que aumentar la temperatura de síntesis reduce el valor del parámetro a y amplían el valor del parámetro c .

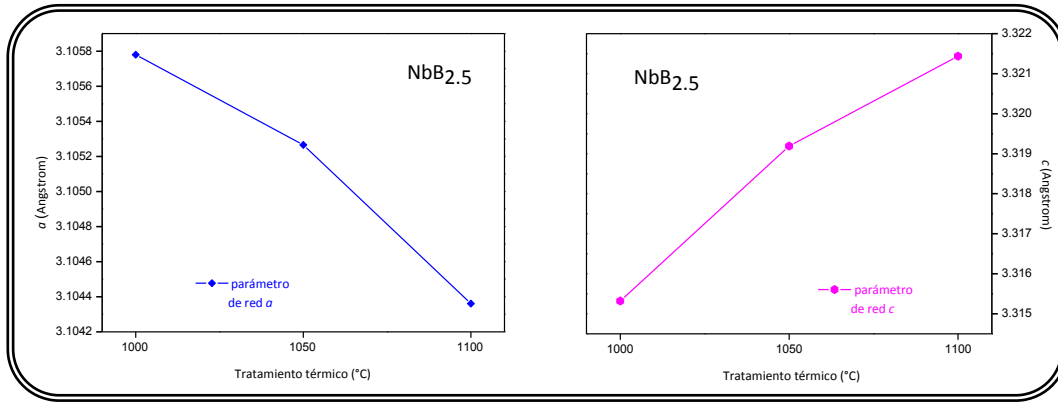


Figura 4.14 Variación de los parámetros de red en función de la temperatura de síntesis. La gráfica de la izquierda muestra los valores del parámetro a obtenidos mediante el refinamiento, la gráfica de la derecha muestra los resultados del refinamiento para el parámetro c .

A continuación se muestra la relación de los parámetros de red en función de la temperatura de síntesis (figura 4.15 izquierda), se observa que al aumentar la temperatura de síntesis la relación c/a aumenta proporcionalmente con la temperatura. Del lado derecho se muestran las distancias de enlace B-B y B-Nb en función de la temperatura de síntesis, se puede ver que al aumentar la temperatura la distancia de enlace B-Nb aumenta, sin embargo, el enlace B-B prácticamente no varía, hecho que concuerda con la disminución en el parámetro de red a y el aumento en el parámetro c , respectivamente. Al aumentar la cantidad de boro se favorece la creación de vacancias de niobio en la celda cristalina por lo que se esperaría que la distancia interatómica entre boro y niobio aumente con el aumento de vacancias, incrementándose la relación B/Nb. Cabe señalar que en las muestras refinadas la relación $(B/Nb)_{\text{Rietveld}}$ no aumenta constantemente con la temperatura de síntesis, pero se debe considerar también la incertidumbre obtenida en los refinamientos, que para el caso de las ocupaciones atómicas afecta el valor calculado en su milésima parte y en relación con las distancias interatómicas, para las muestras sintetizadas a 1050 y 1100°C, la variación recae en las diez milésimas de la distancia de enlace B-Nb, por lo que este comportamiento se podría considerar dentro del error de incertidumbre.

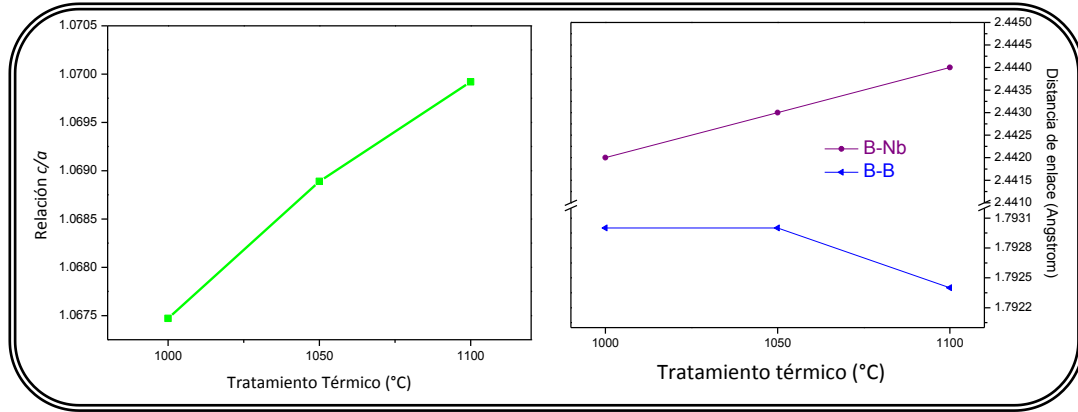


Figura 4.15 La gráfica del lado izquierdo muestra la relación de los parámetros de red c/a en función de la temperatura de síntesis. La gráfica de la derecha muestra las distancias de enlace B-B y B-Nb en función de la temperatura de síntesis. Los valores graficados se obtuvieron mediante el refinamiento estructural por el método de Rietveld.

4.1.4 Diboruros de niobio dopados con molibdeno,



Una vez obtenidos los diboruros de niobio del tipo $\text{NbB}_{2.5}$, se procedió a la síntesis en tubo de acero inoxidable de los diferentes compuestos dopados con molibdeno, de tal forma que la estequiometría corresponde, de manera general, a $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_{2.5}$ y las proporciones de molibdeno están dadas por $x = 0.025, 0.050, 0.075$ y 0.100 . En los subsiguientes difractogramas se muestran los resultados obtenidos para cada estequiometría a las diferentes temperaturas de síntesis comparadas con las barras indicadoras para las reflexiones de Bragg de las diferentes fases, en caso de que exista una mezcla de fases.

Como puede observarse en la figura 4.16 al dopar al diboruro de niobio con el 2.5 % de molibdeno a una temperatura de reacción de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ prácticamente se favorece la formación de la fase hexagonal del NbB_2 (G. E. 191)⁹. A altos ángulos es notorio el desplazamiento de las reflexiones con respecto a las barras indicadoras de referencia de NbB_2 , lo cual indica que el tamaño de la celda se está modificando, posiblemente por la creación de vacancias de niobio. Sin embargo, al aumentar la temperatura de síntesis en 50 y $100\text{ }^\circ\text{C}$ podemos observar la formación de una fase secundaria, que corresponde a la fase romboedro R-3mH (G. E. 166) de Mo_2B_5 ¹⁰.

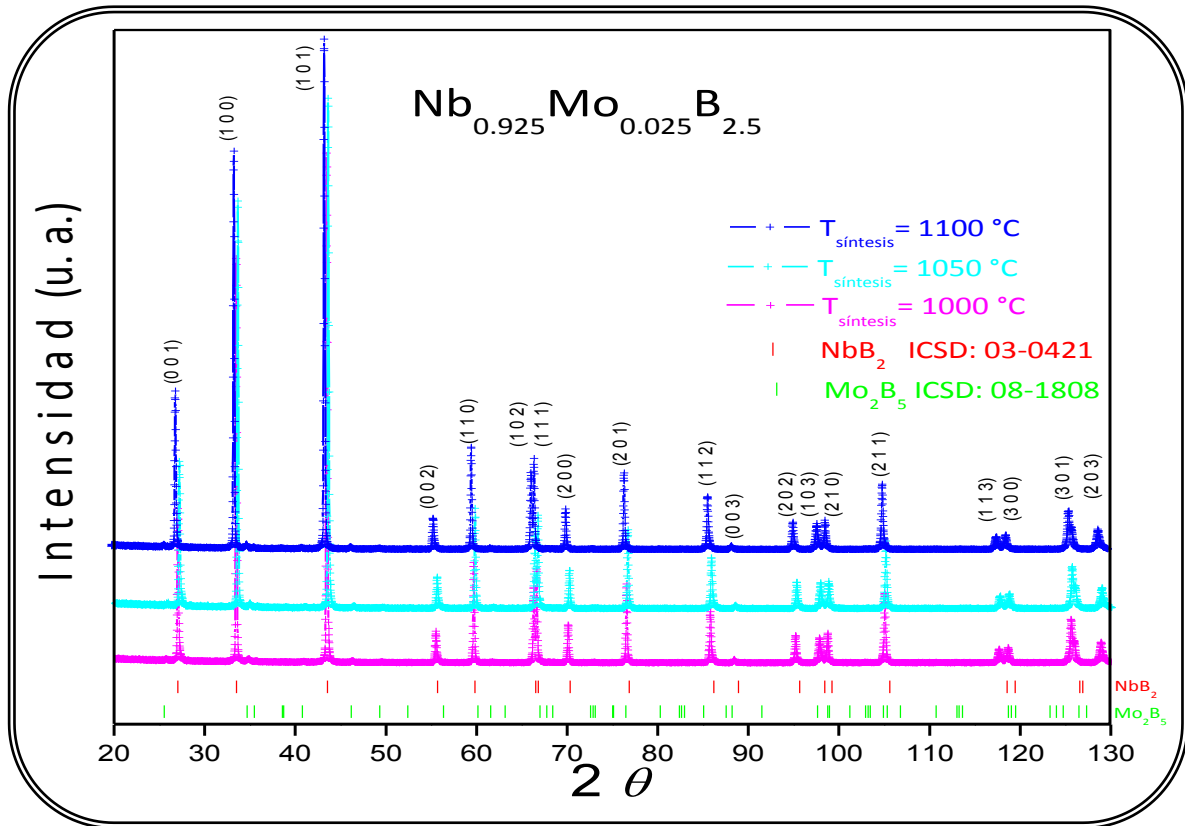


Figura 4.16 Difractograma de $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_{2.5}$ con $x = 0.025$, el tiempo de reacción fue de 3 horas a las diferentes temperaturas: 1000, 1050 y 1100 °C bajo flujo de argón. Las barras (| y |) que se encuentran en la parte inferior del difractograma representan las reflexiones de Bragg para la fase NbB_2 y Mo_2B_5 , respectivamente. El número corresponde al asignado en la base de datos ICSD.

Para el caso de la sustitución del 5.0 % de niobio por molibdeno se presenta el difractograma con los patrones de difracción de rayos X (figura 4.17) y se puede ver que al aumentar la temperatura de síntesis la proporción de la fase romboedral de Mo_2B_5 (G. E. 166) va en aumento, esto nos indica que a altas temperaturas la fase que se ve favorecida es la romboedral, lo cual revela que el molibdeno metálico está reaccionando con el boro en exceso para formar el boruro de molibdeno correspondiente. Al igual que en el compuesto con $x = 0.025$, la fase correspondiente a NbB_2 (G. E. 191) se encuentra desplazada hacia la izquierda a altos ángulos en 2θ (de 80 a 130° aproximadamente).

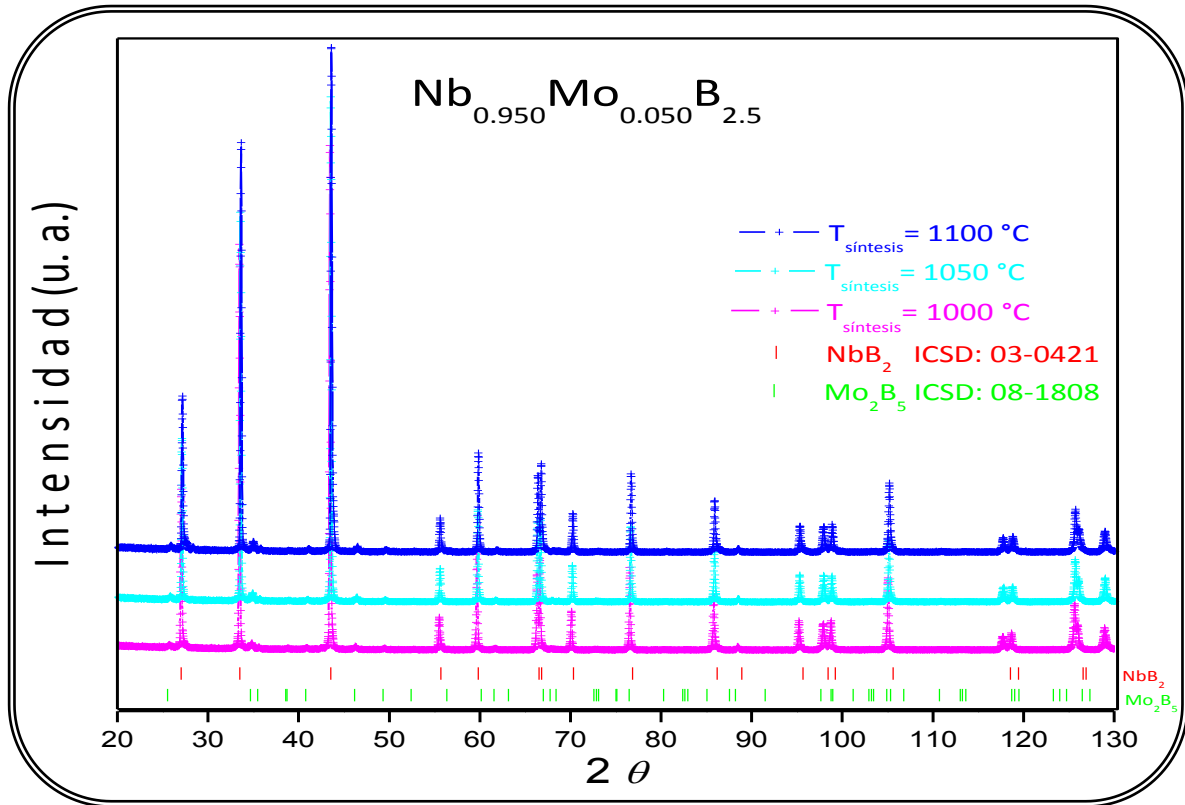


Figura 4.17 Difractograma de las muestras sintetizadas de $\text{Nb}_{0.950}\text{Mo}_{0.050}\text{B}_{2.5}$, se muestran patrones de difracción de la síntesis a diferentes temperaturas: 1000, 1050 y 1100 °C bajo atmósfera de argón durante 3 horas. Las barras (| y |) que se encuentran en la parte inferior del difractograma representan las reflexiones de Bragg para la fase NbB_2 y Mo_2B_5 , respectivamente. El número corresponde al asignado en la base de datos ICSD.

A continuación se muestran el difractograma (figura 4.18) para el compuesto $\text{Nb}_{0.925}\text{Mo}_{0.075}\text{B}_{2.5}$ sintetizado a diferentes temperaturas en un tubo de acero inoxidable durante 3 horas bajo atmósfera de argón. Se puede observar que al aumentar la temperatura se ve un aumento en la proporción de la fase romboedral, esto nos indica que el molibdeno no está siendo incorporado en la estructura cristalina del diboruro de niobio y está reaccionando con el boro que se colocó inicialmente en exceso, o bien la cantidad de dopante ($x = 0.075$) es demasiado grande para que todo el molibdeno entre en la estructura hexagonal de $\text{NbB}_{2.5}$. En la fase hexagonal se logra percibir un desplazamiento hacia la izquierda a altos ángulos, lo cual nos indica que los parámetros de red están siendo modificados de forma que la celda está creciendo, esto se corroborará mediante el análisis por el método de Rietveld.

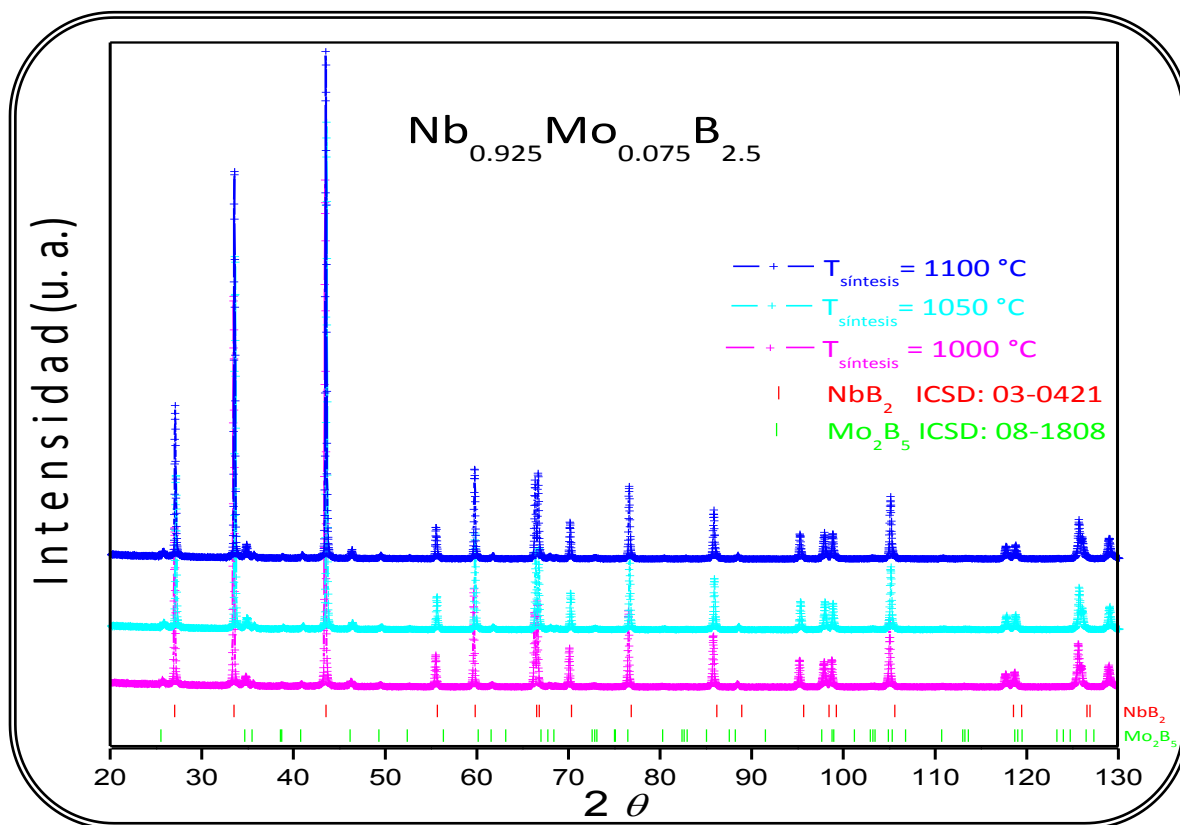


Figura 4.18 Difractograma de $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_{2.5}$ con $x = 0.075$, sintetizado a diferentes temperaturas: 1000, 1050 y 1100 °C bajo atmósfera de argón durante 3 horas. Se observa una mezcla de fases, las cuales se muestran mediante las barras (| y |) en la parte inferior del difractograma, estas representan las reflexiones de Bragg para NbB_2 y Mo_2B_5 , respectivamente. El número corresponde al asignado en la base de datos ICSD.

Finalmente, al analizar las muestras correspondientes a la estequiometría $\text{Nb}_{0.900}\text{Mo}_{0.100}\text{B}_{2.5}$ (figura 4.19) sintetizadas a diferentes temperaturas: 1000, 1050 y 1100 °C, podemos notar que se ha rebasado el límite de solubilidad ya que a bajas temperaturas (~ 1000 °C) se ve favorecida la formación de la fase de Mo_2B_5 , la cual en las muestras anteriores no había sido abundante. Cabe resaltar que las barras indicadoras de las reflexiones de Bragg para el NbB_2 (ICSD:03-0421), a altos ángulos, no coinciden perfectamente con las reflexiones de los patrones de difracción, lo cual nos indica que los parámetros de red se modifican, muy probablemente por la incorporación del molibdeno en la celda cristalina hexagonal.

A modo de resumen se muestra la tabla 4.5 con los resultados obtenidos en las diferentes síntesis bajo la reacción:



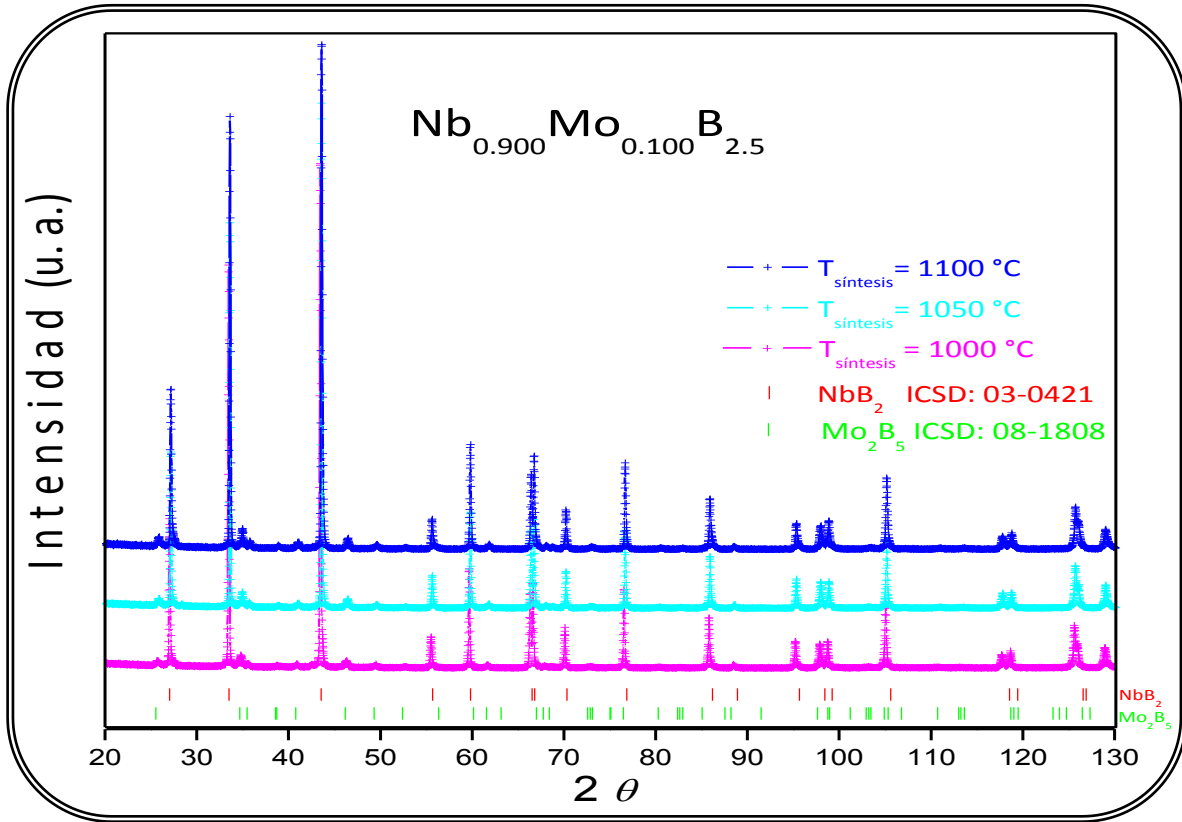


Figura 4.19 Difractograma del compuesto $\text{Nb}_{0.900}\text{Mo}_{0.100}\text{B}_{2.5}$, se muestran los patrones de difracción de la síntesis a diferentes temperaturas: 1000, 1050 y 1100 °C bajo atmósfera de argón durante 3 horas. Las barras (| y |) que se encuentran en la parte inferior del difractograma representan las reflexiones de Bragg para la fase NbB_2 y Mo_2B_5 , respectivamente. El número corresponde al asignado en la base de datos ICSD.

Tabla 4.5 Fases obtenidas dependiendo de la cantidad de dopante y la temperatura de síntesis.

Valor de x	Fases obtenidas $T_{\text{síntesis}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$	Fases obtenidas $T_{\text{síntesis}} = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$	Fases obtenidas $T_{\text{síntesis}} = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$
$x = 0.025$	NbB_2	$\text{NbB}_2, \text{Mo}_2\text{B}_5$	$\text{NbB}_2, \text{Mo}_2\text{B}_5$
$x = 0.050$	NbB_2	$\text{NbB}_2, \text{Mo}_2\text{B}_5$	$\text{NbB}_2, \text{Mo}_2\text{B}_5$
$x = 0.075$	$\text{NbB}_2, \text{Mo}_2\text{B}_5$	$\text{NbB}_2, \text{Mo}_2\text{B}_5$	$\text{NbB}_2, \text{Mo}_2\text{B}_5$
$x = 0.100$	$\text{NbB}_2, \text{Mo}_2\text{B}_5$	$\text{NbB}_2, \text{Mo}_2\text{B}_5$	$\text{NbB}_2, \text{Mo}_2\text{B}_5$

En vista de que los compuestos obtenidos se trataron a diferentes temperaturas de síntesis a continuación se muestran los patrones de difracción obtenidos de las muestras sintetizadas a 1000 °C (figura 4.20), el cual se compara con el $\text{NbB}_{2.5}$, sintetizado también

bajo las mismas condiciones: tubo de acero inoxidable, atmósfera de argón durante tres horas y temperatura de 1000 °C. Esto último debido a que la cantidad de dopante es nula y nos da una clara idea del tipo de patrón de difracción de rayos X que se asemeja más a nuestros productos de reacción.

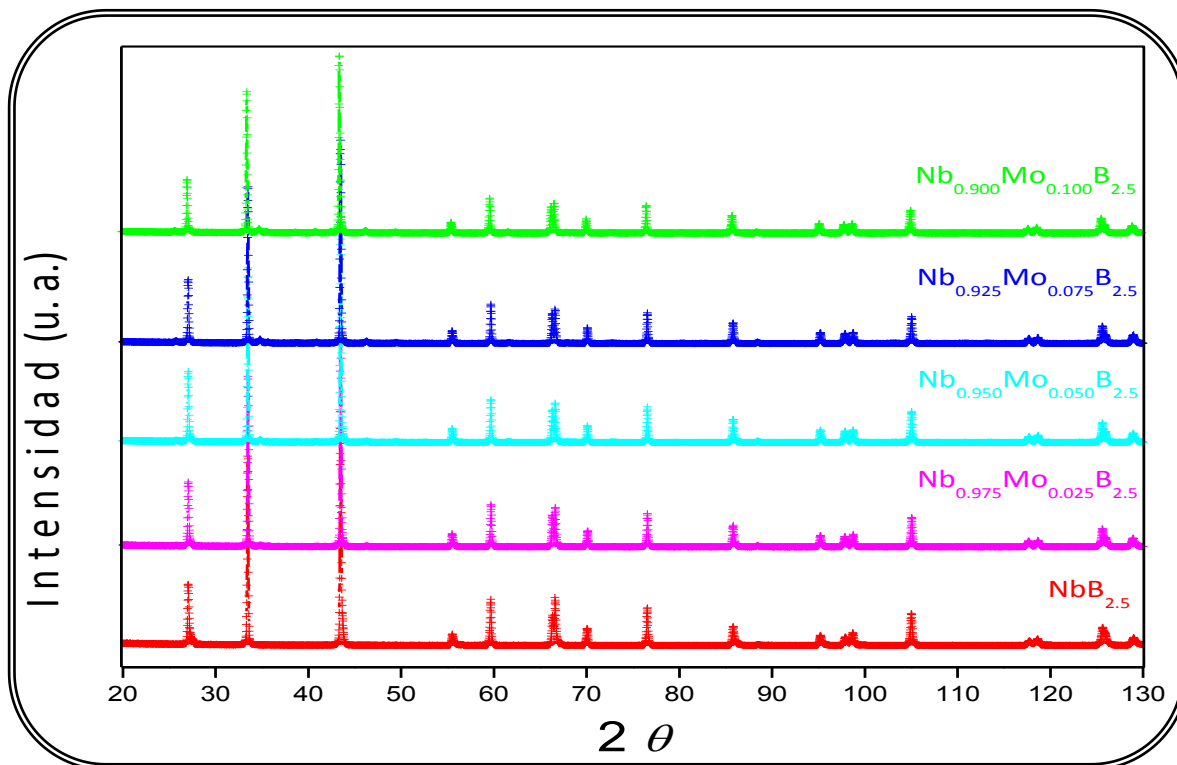


Figura 4.20 Muestra el difractograma del diboruro de niobio dopado con molibdeno, $Nb_{1-x}Mo_xB_{2.5}$, donde $0.0 \leq x \leq 0.10$ $\Delta x = 0.025$ sintetizados en horno tubular dentro de un tubo de acero inoxidable a 1000 °C bajo atmósfera de argón durante 3 horas.

Finalmente, para los compuestos obtenidos a una temperatura de síntesis de 1000 °C, en los cuales los sistemas están libres de impurezas o bien tienen una menor proporción de estas, se llevaron a cabo análisis por el método de Rietveld con la finalidad de obtener mayor información sobre la cristalografía que presenta cada sistema. Para las muestras con $x = 0.025$ y $x = 0.050$ el análisis se llevó a cabo bajo la simetría $P6/mmm$ (G. E. 191)⁸, para la fase NbB_2 (las figuras 4.22 y 4.22 muestran el refinamiento de Rietveld para $Nb_{0.975}Mo_{0.025}B_{2.5}$ y $Nb_{0.950}Mo_{0.050}B_{2.5}$ respectivamente). Los análisis realizados en las muestras con $x = 0.075$ y $x = 0.100$ se llevaron a cabo mediante el refinamiento con dos fases: $P6/mmm$ (G. E. 191)² y $R-3m$ (G. E. 166)⁹, para NbB_2 y Mo_2B_5 respectivamente (las figuras 4.23 y 4.24 muestran el refinamiento de Rietveld para $Nb_{0.925}Mo_{0.075}B_{2.5}$ y $Nb_{0.900}Mo_{0.100}B_{2.5}$ respectivamente).

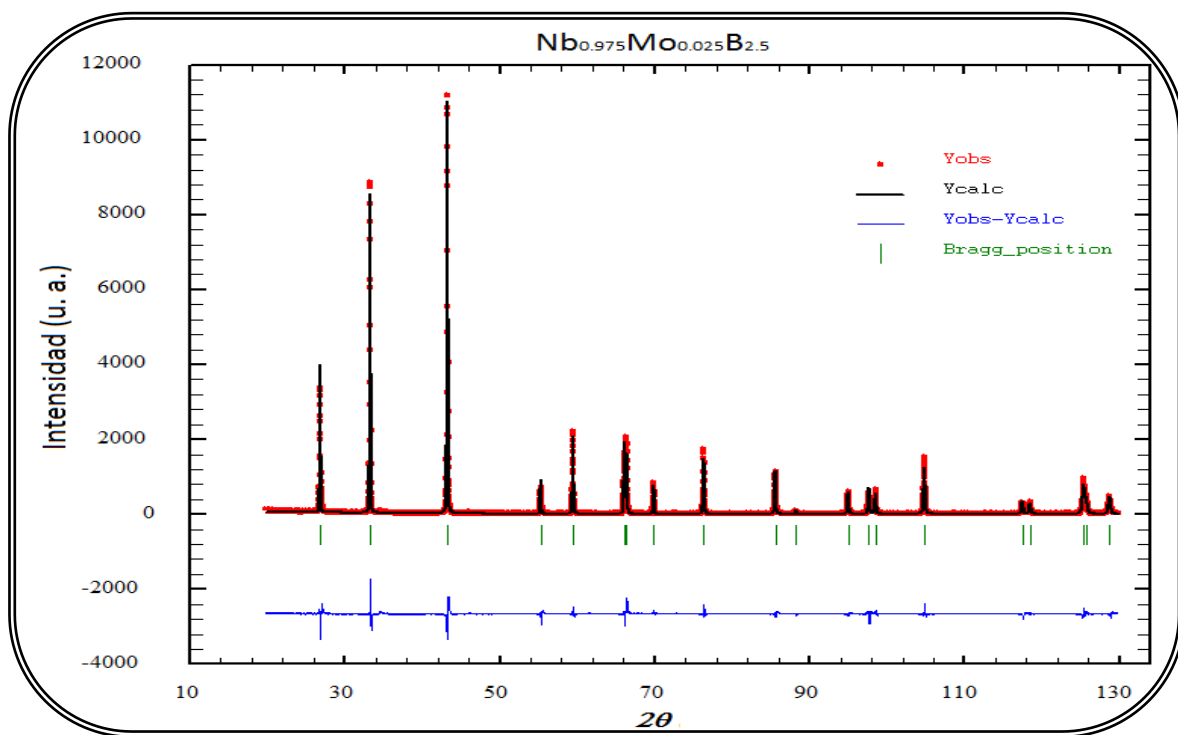


Figura 4.21 Refinamiento de Rietveld para el $\text{Nb}_{0.975}\text{Mo}_{0.025}\text{B}_{2.5}$ sintetizado a 1000°C bajo la simetría $P6/mmm$.

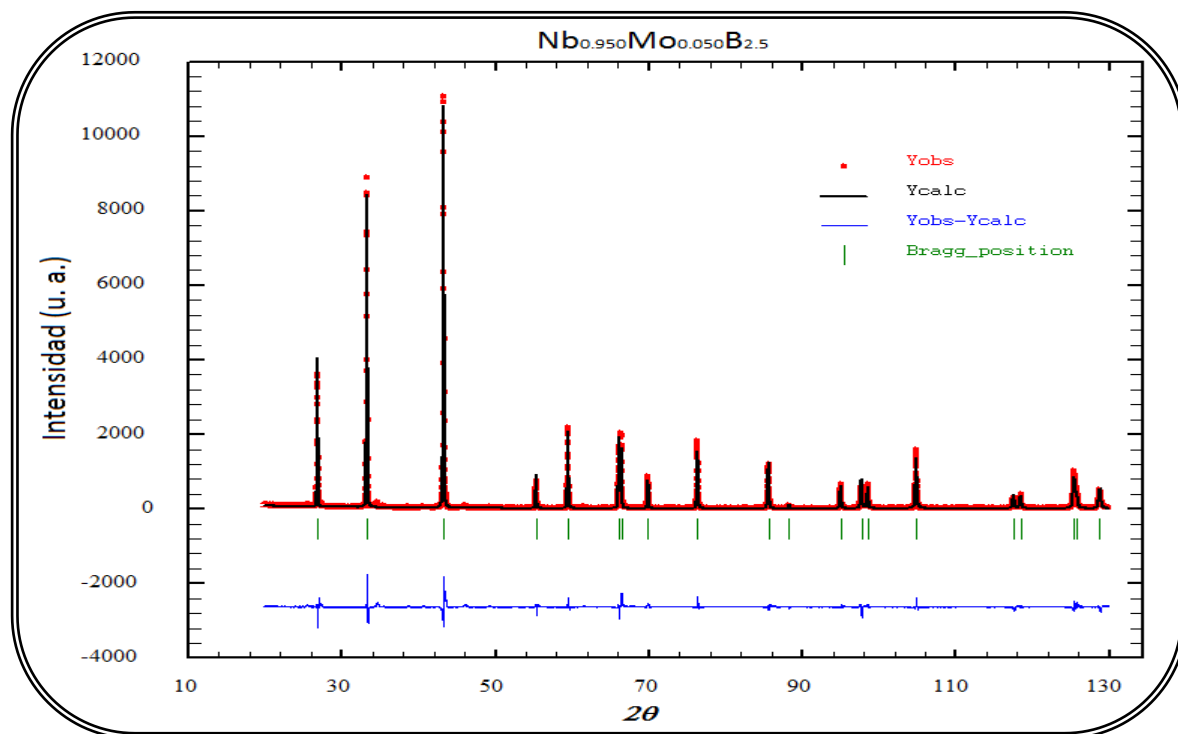


Figura 4.22 Refinamiento de Rietveld para el $\text{Nb}_{0.950}\text{Mo}_{0.050}\text{B}_{2.5}$ sintetizado a 1000°C bajo la simetría descrita por el grupo espacial 191, $P6/mmm$.

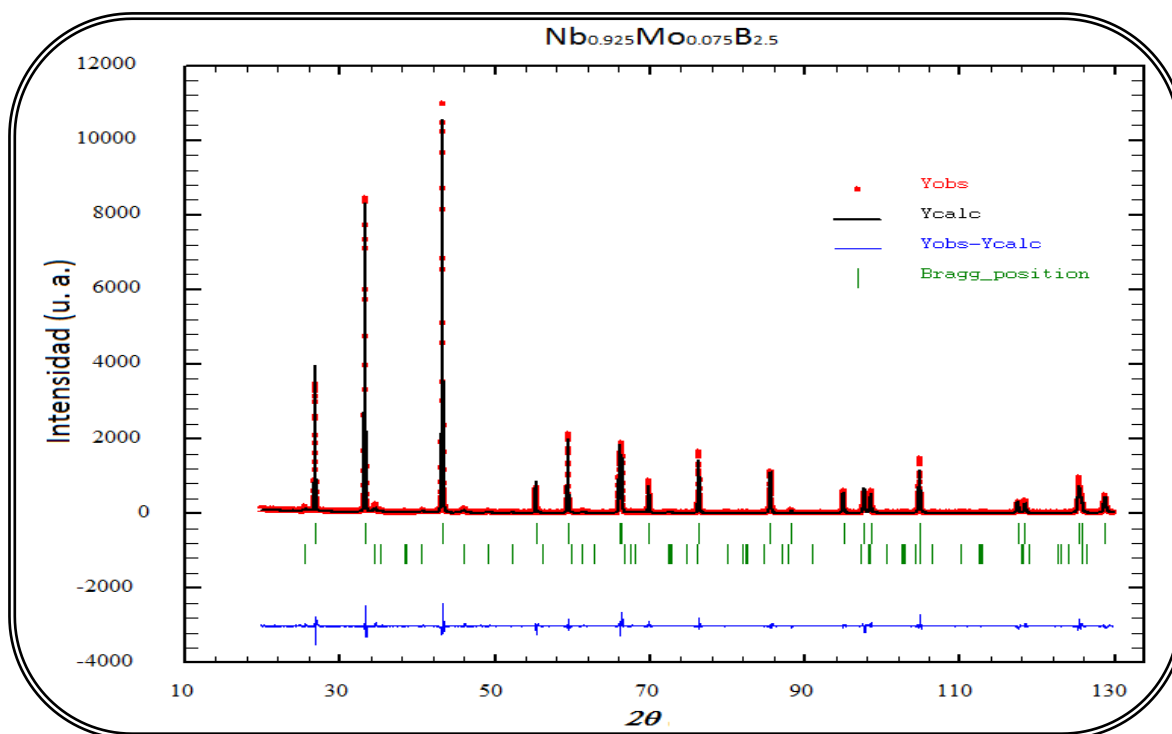


Figura 4.23 Refinamiento de Rietveld para el $\text{Nb}_{0.925}\text{Mo}_{0.075}\text{B}_{2.5}$ sintetizado a 1000 °C bajo las simetrías P6/mmm, G. E. 191, y R-3m, G. E. 166 .

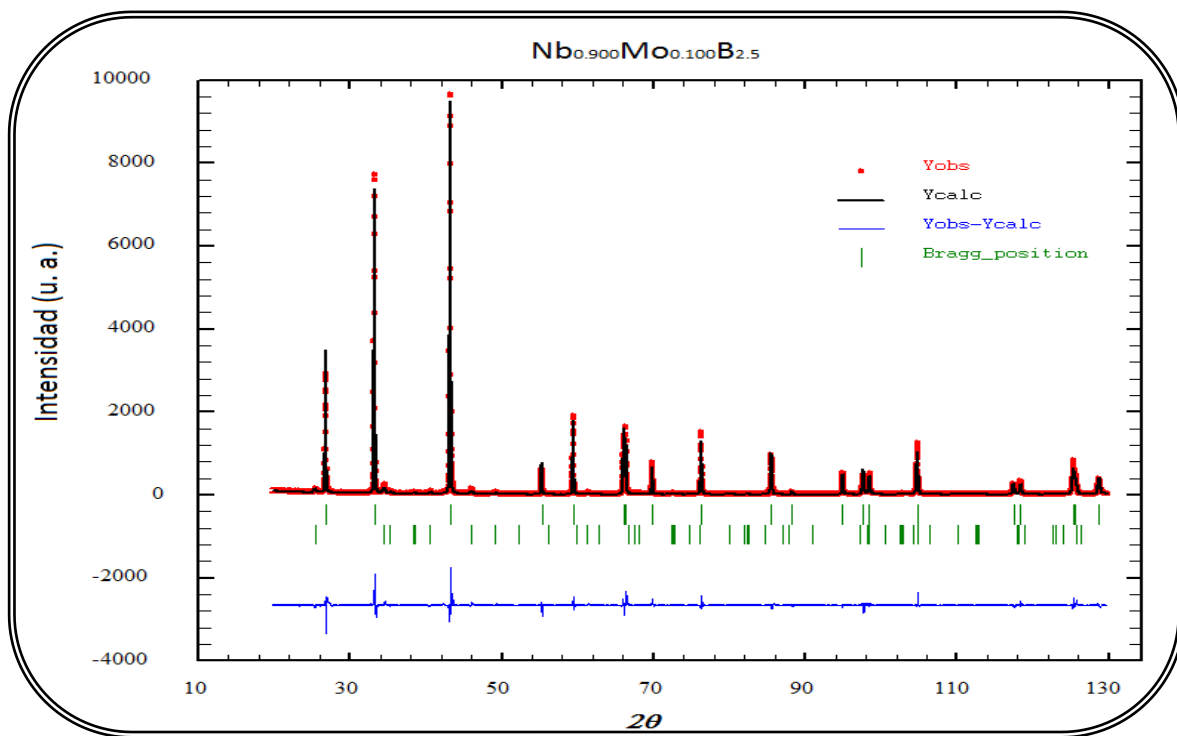


Figura 4.24 Refinamiento de Rietveld para el $\text{Nb}_{0.900}\text{Mo}_{0.100}\text{B}_{2.5}$ sintetizado a 1000 °C bajo las simetrías P6/mmm, G. E. 191, y R-3m, G. E. 166.

A modo de resumen en la siguiente tabla (tabla 4.6) se muestran los resultados obtenidos de los refinamientos por el método de Rietveld mediante el programa computacional Full Prof Suite Windows Vista V. Jan 2010 para las diferentes estequiometrías de Nb y Mo. En la sección de ocupación de niobio, molibdeno y de boro el número mostrado expresa el valor de la ocupación desde el punto de vista de Wyckoff; para el caso de Nb y Mo la posición de Wyckoff corresponde a 1a (0, 0, 0) y para el boro 2d (1/3, 2/3, 1/2). Sabiendo lo anterior es posible obtener la composición de los elementos presentes en la muestra, los resultados se muestran en la parte de estequiometría.

De los parámetros estadísticos obtenidos en el refinamiento podemos ver que el factor del perfil R_p y el factor ponderado del perfil R_{wp} muestran valores muy parecidos en los cuatro refinamientos, la diferencia entre intensidades observadas y calculadas, que se puede ver de las figuras 4.21 a 4.24 es relativamente pequeña por lo que los factores de perfil R_p y R_{wp} son más bajos que los que se obtienen para el compuesto de $NbB_{2.5}$ a diferentes temperaturas. El valor obtenido de la bondad del refinamiento χ^2 para los compuestos $Nb_{0.975}Mo_{0.025}B_{2.5}$ y $Nb_{0.950}Mo_{0.050}B_{2.5}$ es poco más del doble que el obtenido para $Nb_{0.925}Mo_{0.075}B_{2.5}$ y $Nb_{0.900}Mo_{0.100}B_{2.5}$, lo cual nos indica que el ajuste en los últimos dos compuestos es mejor que en los de menor concentración de dopante. Cabe resaltar que en los compuestos en los que se tiene una bondad de refinamiento menor se consideraron las dos fases presentes, por ende el patrón de difracción experimental se ajusta mejor al patrón calculado y el cociente cuadrado de R_{wp} entre R_e , χ^2 , es menor.

Al igual que en los diboruros de niobio no estequiométricos, en este tipo de sistemas también se debe considerar que el exceso de boro o la deficiencia del metal de transición, ya sea Nb, Mo o ambos, en el compuesto ocasiona que los parámetros de red así como las distancias interatómicas se vean modificadas. En la literatura no se encuentra reportado ningún estudio minucioso sobre sustituciones de metales de transición en diboruros de niobio, sin embargo Cooper *et al.*¹¹ reportan sólo un compuesto de este tipo, el cual es una película delgada con estequiometría $Nb_{0.9}Mo_{0.1}B_{2.5}$, que tiene parámetros de red $a = 3.094$ y $c = 3.307$ Å con una $T_c = 4.9$ K. En este trabajo se muestra cómo varían los parámetros de red, así como las distancias interatómicas, con la sustitución de molibdeno como dopante. De la tabla de refinamientos se puede ver que el parámetro de red a disminuye conforme se introduce el dopante hasta que para un valor de $x = 0.075$ comienza a aumentar. Asimismo el parámetro de red c se ve modificado, sin embargo no varía proporcionalmente con la cantidad de dopante, hecho que puede ser causado por la segregación de molibdeno para formar la fase Mo_2B_5 , la cual se encuentra como impureza en los dos compuestos con mayor cantidad de dopante.

Tabla 4.6 Resultados obtenidos después del análisis de Rietveld para las muestras con molibdeno como dopante y una temperatura de síntesis de 1000 °C. En la sección de los parámetros de ocupación, el valor corresponde a la ocupación desde el punto de vista de Wyckoff. Para las muestras que presentan una mezcla de fases se muestra el porcentaje de estas obtenido mediante el refinamiento, para NbB₂ y Mo₂B₅ (G. E. 191 y G. E. 166 respectivamente).

Parámetro	Nb _{0.975} Mo _{0.025} B _{2.5}	Nb _{0.950} Mo _{0.050} B _{2.5}	Nb _{0.925} Mo _{0.075} B _{2.5}	Nb _{0.900} Mo _{0.100} B _{2.5}
<i>a</i> (Å)	3.10561 (2)	3.10561 (2)	3.10646 (4)	3.10693 (1)
<i>c</i> (Å)	3.31931 (3)	3.31830 (3)	3.31968 (5)	3.31944 (2)
<i>V</i> (Å ³)	27.725 (1)	27.717 (1)	27.743 (1)	27.750 (1)
Ocupación Nb	0.03982 (105)	0.03975 (365)	0.03854 (2)	0.04167 (1)
Ocupación Mo	0.00014 (4)	0.00208 (376)	0.00312 (2)	0.00417 (1)
Ocupación B	0.09242 (242)	0.08619 (190)	0.09583 (1)	0.10942 (1)
Relación B/Nb+Mo	2.31281	2.06048	2.30028	2.38699
Enlace Nb/Mo-B (Å)	2.443	2.443	2.444	2.444
Enlace B-B (Å)	1.793	1.793	1.793	1.793
R _p	13.1	13.3	13.5	16.1
R _{wp}	18.9	18.6	17.6	20.6
R _e	8.08	7.91	12.1	12.5
χ ²	5.492	5.546	2.141	2.711
% Fases	100 % NbB ₂	100 % NbB ₂	89.91 % (0.53) NbB ₂ 10.09% (0.23) Mo ₂ B ₅	84.81 % (0.57) NbB ₂ 15.19 % (0.38) Mo ₂ B ₅
<i>c/a</i>	1.06881	1.06848	1.06863	1.06840

De la información del refinamiento sobre las distancias interatómicas se obtiene que la distancia de enlace Nb-B y Mo-B no varía, por esta razón se indica como enlace Nb/Mo-B, esto debido a que las posiciones atómicas en la celda son fijas. Los ángulos obtenidos para los diferentes compuestos se muestran en la tabla 4.7, los cuales se consideraron de la misma forma que en el compuesto NbB_{2.5} sintetizado a diferentes temperaturas (figura 4.13). La distancia B-B no cambia debido a la covalencia del enlace, hecho que además se puede ver en el ángulo formado por el boro en los panales de abeja, el cual tampoco cambia en las diferentes muestras. En lo referente al ángulo B-MT-B se puede ver que la variación recae en las centésimas de Å, para las muestras con composición nominal *x* = 0.025 y 0.050 se tiene una ligera disminución en el ángulo debido a que *c* disminuye en la

celda. Para las muestras con mayor concentración de dopante, $x = 0.075$ y 0.100 , se tiene que el parámetro a aumentó su tamaño, así como el parámetro c , y la distancia B-MT no varía, por tanto el ángulo en estas muestras se mantiene casi constante.

Tabla 4.7 Ángulos formados entre los átomos B-MT-B (MT = Nb, Mo) y B-B-B para $Nb_{1-x}Mo_xB_{2.5}$.

Parámetro	$Nb_{0.975}Mo_{0.025}B_{2.5}$	$Nb_{0.950}Mo_{0.050}B_{2.5}$	$Nb_{0.925}Mo_{0.075}B_{2.5}$	$Nb_{0.900}Mo_{0.100}B_{2.5}$
Ángulo B-MT-B (°)	85.57	85.56	85.56	85.55
Ángulo B-B-B (°)	119.99	119.99	119.99	119.99

Los datos obtenidos de los parámetros de red a y c se presentan graficados en función de la cantidad de dopante en la figura 4.25. El parámetro a no varía para $x = 0.025$ y 0.050 , sin embargo, para las composiciones nominales con mayor cantidad de dopante a aumenta. En el caso del parámetro c , en general se tiene un aumento del parámetro con respecto al compuesto no dopado, pero para $Mo = 0.050$ (composición nominal) disminuye un poco en referencia con las otras cantidades de dopante. De acuerdo con Shannon¹² los radios iónicos de Nb^{3+} y Mo^{3+} son 0.72 y 0.69 Å, respectivamente, la variación es muy pequeña entre ambos cationes, tal vez es por este hecho que no se logra percibir una disminución en el volumen de la celda en los compuestos dopados con molibdeno. En lo referente al cambio en los parámetros de red a y c debido a la sustitución de un catión por otro más pequeño, es probablemente se están generando vacancias en sitios metálicos, con lo que el parámetro c modifica su tamaño, si éste aumenta se tiene una mayor cantidad de vacancias.

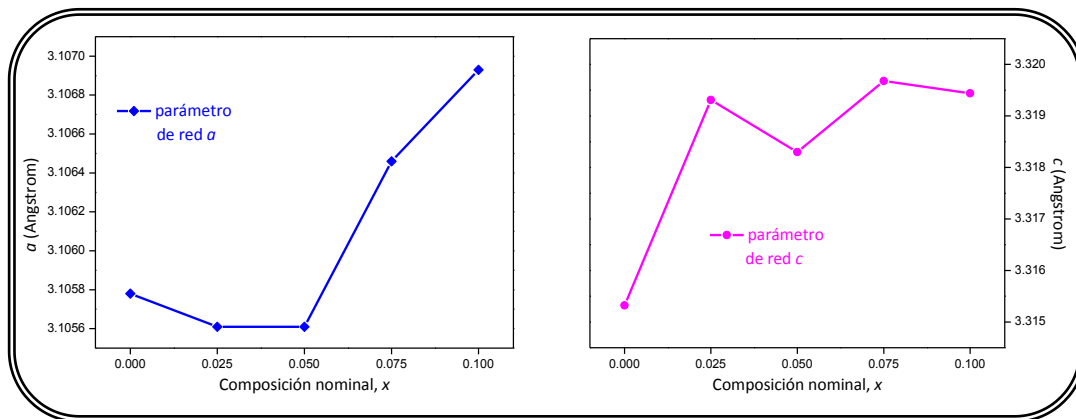


Figura 4.25 Variación de los parámetros de red en función de la cantidad de dopante, para $Nb_{1-x}Mo_xB_{2.5}$. La gráfica de la izquierda muestra los valores del parámetro a obtenidos mediante el refinamiento, la gráfica de la derecha muestra los resultados del refinamiento para el parámetro c .

Se debe resaltar que para las composiciones nominales $x = 0.075$ y 0.100 se tiene una mezcla de fases, por lo que parte del molibdeno colocado inicialmente forma el boruro correspondiente (Mo_2B_5), produciendo vacancias en sitios metálicos, generándose así un aumento en el parámetro c .

La relación que existe entre los parámetros de red (c/a) se encuentra graficada en la figura 4.26 izquierda, se puede observar que el valor máximo corresponde a una composición nominal $\text{Nb}_{0.975}\text{Mo}_{0.025}\text{B}_{2.5}$ y para las demás estequiometrías de molibdeno se tiene prácticamente un valor constante. Asimismo, en la figura 4.26 derecha, se muestran las distancias de enlace MT-B y B-B en función de la composición nominal, donde se observa que la distancia entre boro no varía, en concordancia con el enlace covalente que se tiene en los planos formados por dicho elemento.

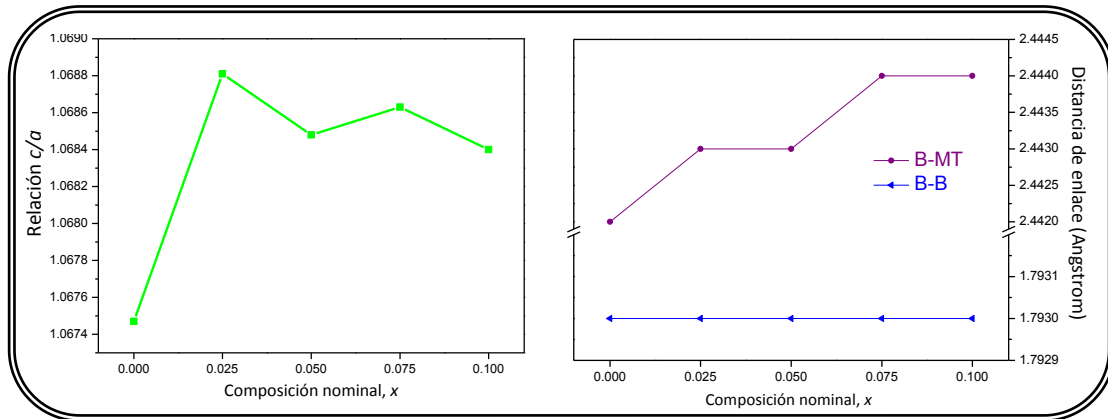


Figura 4.26 Se muestra la relación de los parámetros de red c/a en función de la composición nominal (izquierda) y las distancias de enlace B-MT-B y B-B-B (derecha).

4.1.5 Diboruros de niobio dopados con itrio,



En el caso de la serie de compuestos del tipo $\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x\text{B}_{2.5}$, donde la proporción de itrio es $x = 0.025, 0.050, 0.075$ y 0.100 , la síntesis se llevó a cabo a tres diferentes temperaturas: $1000\text{ C}, 1050\text{ C}$ y 1100 °C , con la finalidad de encontrar las condiciones óptimas de síntesis y determinar en qué proporciones de dopante y temperatura pudieran existir reacciones colaterales, así como la segregación del dopante.

A continuación se muestran los patrones de difracción de rayos X de cada uno de los compuestos sintetizados a las diferentes temperaturas y se comparan con las reflexiones de Bragg para las distintas fases, en caso de que existan. Las reflexiones de Bragg que se muestran corresponden al NbB_2 , grupo espacial P6/mmm (G. E. 191)⁷ y al Y_2O_3 , que presenta un estructura cristalina cúbica, con grupo espacial I a-3 (G. E. 206)¹³.

En la figura 4.27 se muestran los patrones de difracción obtenidos para el compuesto $\text{Nb}_{0.975}\text{Y}_{0.025}\text{B}_{2.5}$ sintetizado a 1000 °C (color rosa), 1050 °C (color aqua) y 1100 °C (color azul) en tubos de acero inoxidable bajo atmósfera de argón. Se puede observar sólo la presencia de la fase hexagonal NbB_2 (G. E. 191) en los tres difractogramas.

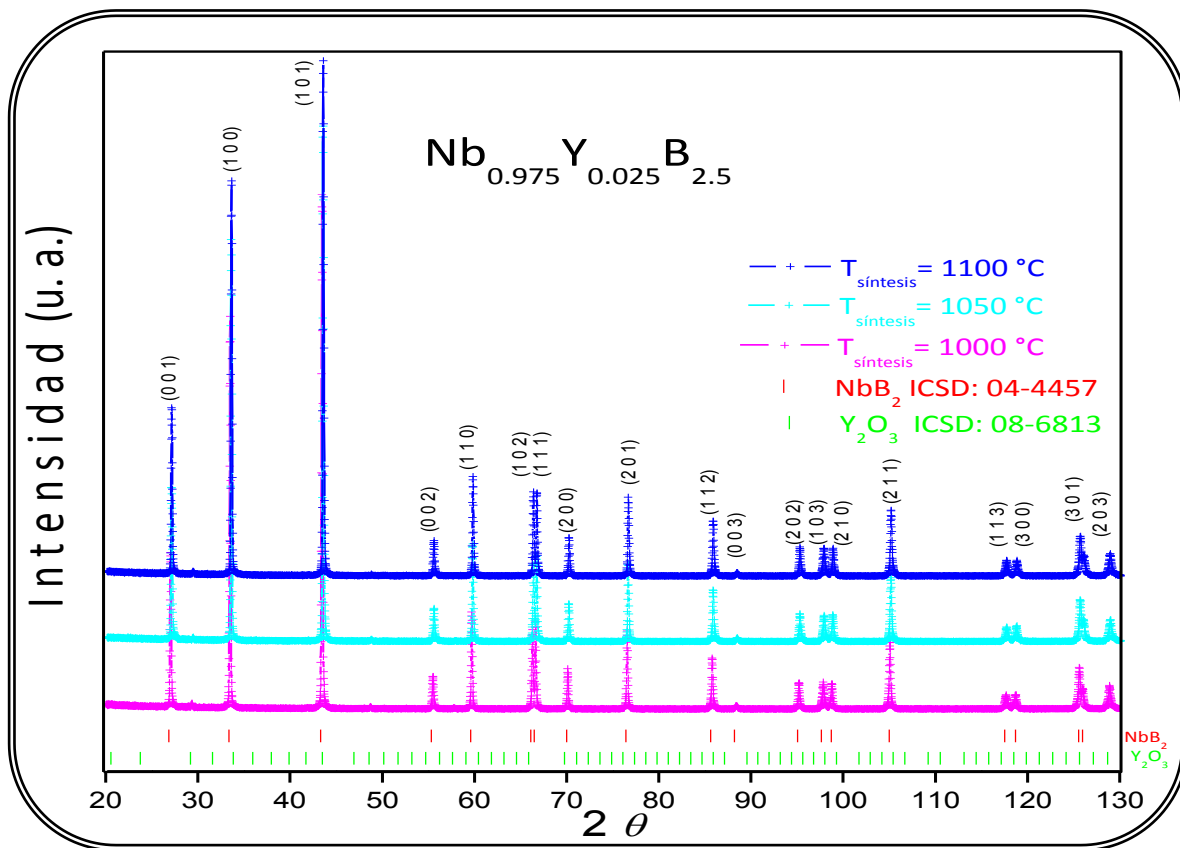


Figura 4.27 Difractograma de $\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x\text{B}_{2.5}$ con $x = 0.025$, el tiempo de reacción fue de 3 horas a las diferentes temperaturas: 1000, 1050 y 1100 °C bajo flujo de argón. Las barras (| y |) que se encuentran en la parte inferior del difractograma representan las reflexiones de Bragg para la fase NbB_2 y Y_2O_3 , respectivamente. El número corresponde al asignado en la base de datos ICSD.

El difractograma correspondiente a la sustitución del 5.0 % de niobio por itrio y las diferentes temperaturas de síntesis se presenta a continuación (figura 4.28). Podemos

percatarnos de que la fase hexagonal se está formando a las diferentes temperaturas, sin embargo también podemos observar que al aumentar la temperatura de síntesis se segrega parte del itrio y se favorece la formación de la fase cúbica, Y_2O_3 .

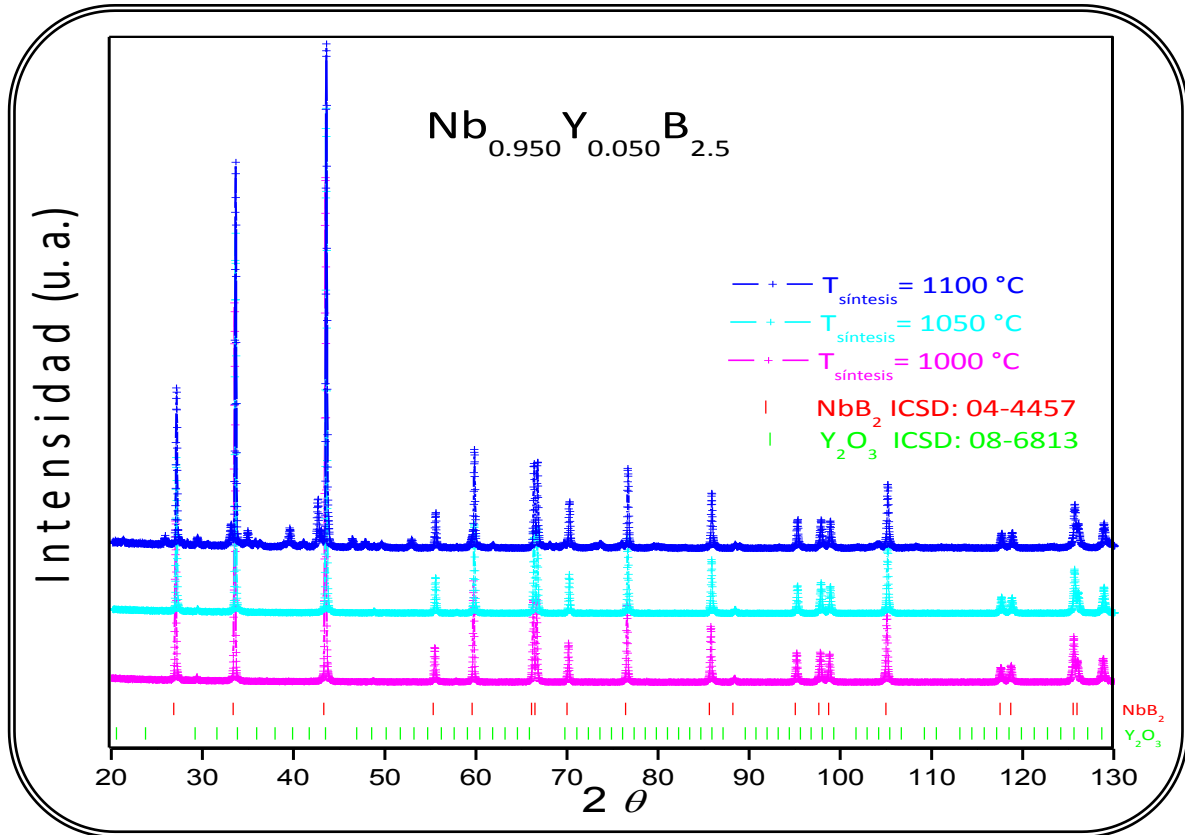


Figura 4.28 Difractograma de $Nb_{0.950}Mo_{0.050}B_{2.5}$, se muestran los patrones de difracción de la síntesis a diferentes temperaturas: 1000, 1050 y 1100 °C. Las barras (| y |) que se encuentran en la parte inferior del difractograma representan las reflexiones de Bragg para la fase NbB_2 y Y_2O_3 , respectivamente. El número corresponde al asignado en la base de datos ICSD.

A continuación se muestra el difractograma (figura 4.29) del compuesto $Nb_{1-x}Y_xB_{2.5}$ con $x = 0.075$ sintetizado a diferentes temperaturas en un tubo de acero inoxidable. Se puede observar que al aumentar la temperatura la fase cúbica de óxido de itrio va en aumento. Así mismo nos podemos percatar que desde 1000 °C se tiene presente la fase de óxido de itrio, lo cual podría indicarnos que la proporción estequiométrica de itrio en el compuesto buscado es muy grande para poder introducir todo el dopante en la celda cristalina. Para elucubrar la cantidad de dopante inmersa en la celda cristalina se hará uso del análisis por el método de Rietveld.

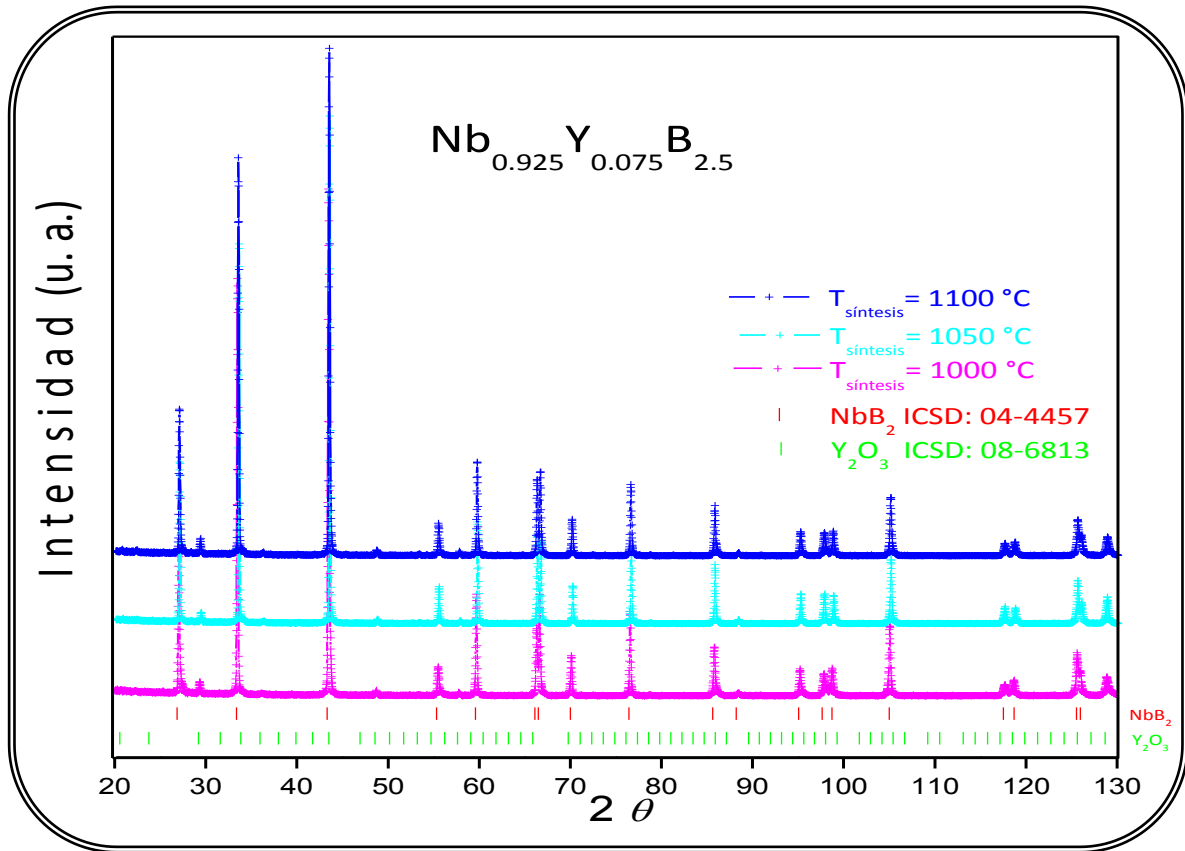


Figura 4.29 Difractograma de $\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x\text{B}_{2.5}$ con $x = 0.075$, sintetizado a diferentes temperaturas: 1000, 1050 y 1100 °C. Se observa una mezcla de fases, las cuales se muestran mediante las barras (| y |) en la parte inferior del difractograma, estas representan las reflexiones de Bragg para NbB_2 y Y_2O_3 , respectivamente. El número corresponde al asignado en la base de datos ICSD.

Finalmente, al analizar el difractograma de las muestras correspondientes a la estequiometría $\text{Nb}_{0.900}\text{Y}_{0.100}\text{B}_{2.5}$ (figura 4.30) sintetizadas a diferentes temperaturas podemos notar que sucede algo similar a la muestra que tiene $x = 0.075$, a 1000 °C se favorece la formación del óxido de itrio, Y_2O_3 , la cual en las muestras con menor estequiometría ($x = 0.025$ y $x = 0.050$) no había sido significativa a esta temperatura. A mayores temperaturas de síntesis (1050 y 1100 °C) también se tienen presentes las reflexiones correspondientes al óxido de itrio.

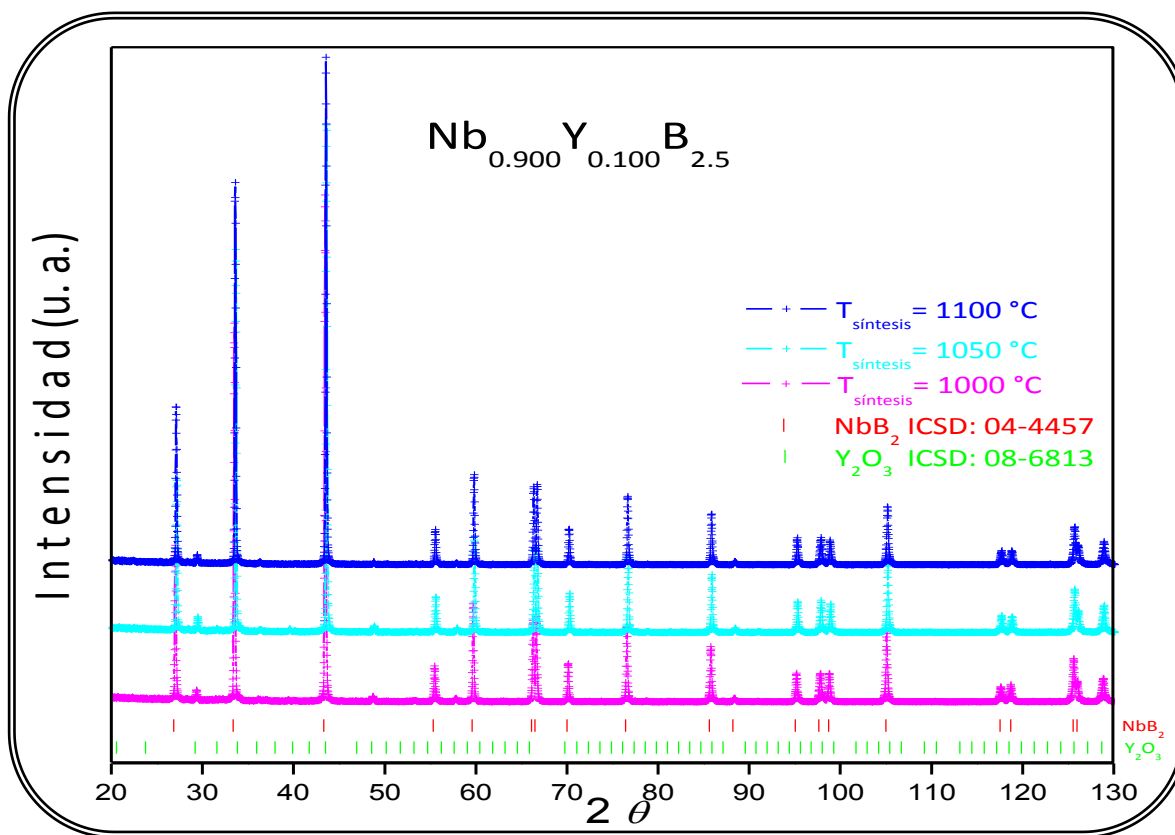


Figura 4.30 Difractograma de $\text{Nb}_{0.900}\text{Mo}_{0.100}\text{B}_{2.5}$, se muestran los patrones de difracción de la síntesis a diferentes temperaturas: 1000, 1050 y 1100 °C. Los símbolos (| y |) que se encuentran en la parte inferior del patrón de difracción representan las reflexiones de Bragg para la fase NbB_2 y Y_2O_3 , respectivamente. El número corresponde al asignado en la base de datos ICSD.

En vista de que los compuestos se trataron a diferentes temperaturas de síntesis se muestra a continuación la gráfica para uno de los tres diferentes tratamientos térmicos: 1000 °C (figura 4.31). Los patrones de difracción se comparan con el $\text{NbB}_{2.5}$, sintetizado también bajo las mismas condiciones: tubo de acero inoxidable, atmósfera de argón durante tres horas y temperatura de síntesis de 1000 °C. Esto último debido a que la cantidad de dopante es nula y nos da una clara idea del tipo de patrón de difracción de rayos X que se asemeja más a nuestros productos de reacción.

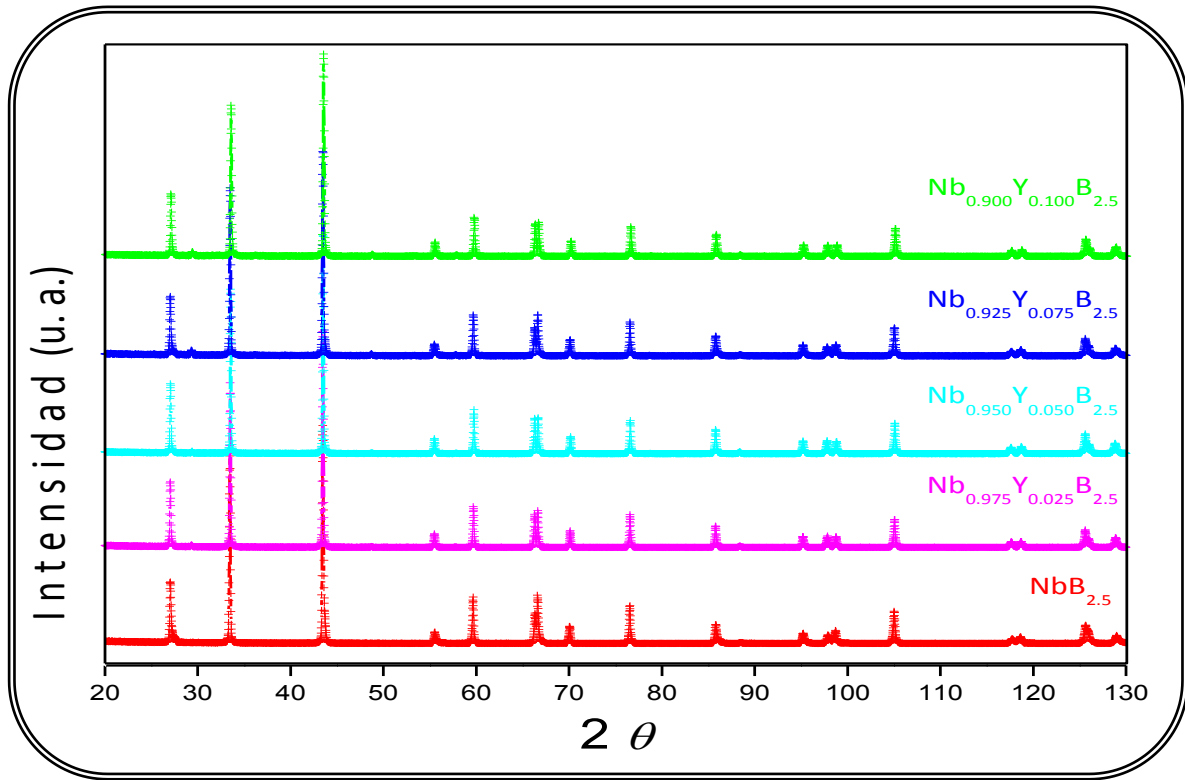


Figura 4.31 Muestra el difractograma con los patrones de difracción del diboruro de niobio dopado con itrio, $\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x\text{B}_{2.5}$, donde $0.0 \leq x \leq 0.10$ $\Delta x = 0.025$ sintetizados en horno tubular dentro de un tubo de acero inoxidable a 1000°C bajo atmósfera de argón durante 3 horas.

A modo de compendio se muestra la tabla 4.8 con los resultados obtenidos mediante la comparación con la base de datos ICSD en la síntesis a diferentes temperaturas.

Tabla 4.8 Fases obtenidas dependiendo de la cantidad de dopante y la temperatura de síntesis para los compuestos del tipo $\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x\text{B}_{2.5}$.

Valor de x	Fases obtenidas $T_{\text{síntesis}} = 1000^\circ\text{C}$	Fases obtenidas $T_{\text{síntesis}} = 1050^\circ\text{C}$	Fases obtenidas $T_{\text{síntesis}} = 1100^\circ\text{C}$
$x = 0.025$	NbB_2	NbB_2	NbB_2
$x = 0.050$	NbB_2	NbB_2	$\text{NbB}_2, \text{Y}_2\text{O}_3$
$x = 0.075$	$\text{NbB}_2, \text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{NbB}_2, \text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{NbB}_2, \text{Y}_2\text{O}_3$
$x = 0.100$	$\text{NbB}_2, \text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{NbB}_2, \text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{NbB}_2, \text{Y}_2\text{O}_3$

Para los compuestos obtenidos a una temperatura de síntesis de 1000 °C, se llevaron a cabo análisis por el método de Rietveld con la finalidad de obtener mayor información sobre la cristalografía de cada sistema y obtener la estequiometría para cada elemento presente. Para las muestras con $x = 0.025$ y $x = 0.050$ el análisis se llevó a cabo bajo la simetría $P6/mmm$ (G. E. 191)⁷, para la fase NbB_2 (las figuras 4.32 y 4.33 muestran el refinamiento de Rietveld para $Nb_{0.975}Y_{0.025}B_{2.5}$ y $Nb_{0.950}Y_{0.050}B_{2.5}$ respectivamente). Los análisis de Rietveld efectuados para las muestras dopadas con la cantidad de itrio $x = 0.075$ y $x = 0.100$ se llevaron a cabo mediante el refinamiento con dos fases: la fase hexagonal $P6/mmm$ (G. E. 191)² y la fase cúbica $Ia-3$ (G. E. 206)¹⁴, para NbB_2 e Y_2O_3 respectivamente (las figuras 4.34 y 4.35 muestran el refinamiento de Rietveld para $Nb_{0.925}Y_{0.075}B_{2.5}$ y $Nb_{0.900}Y_{0.100}B_{2.5}$ respectivamente).

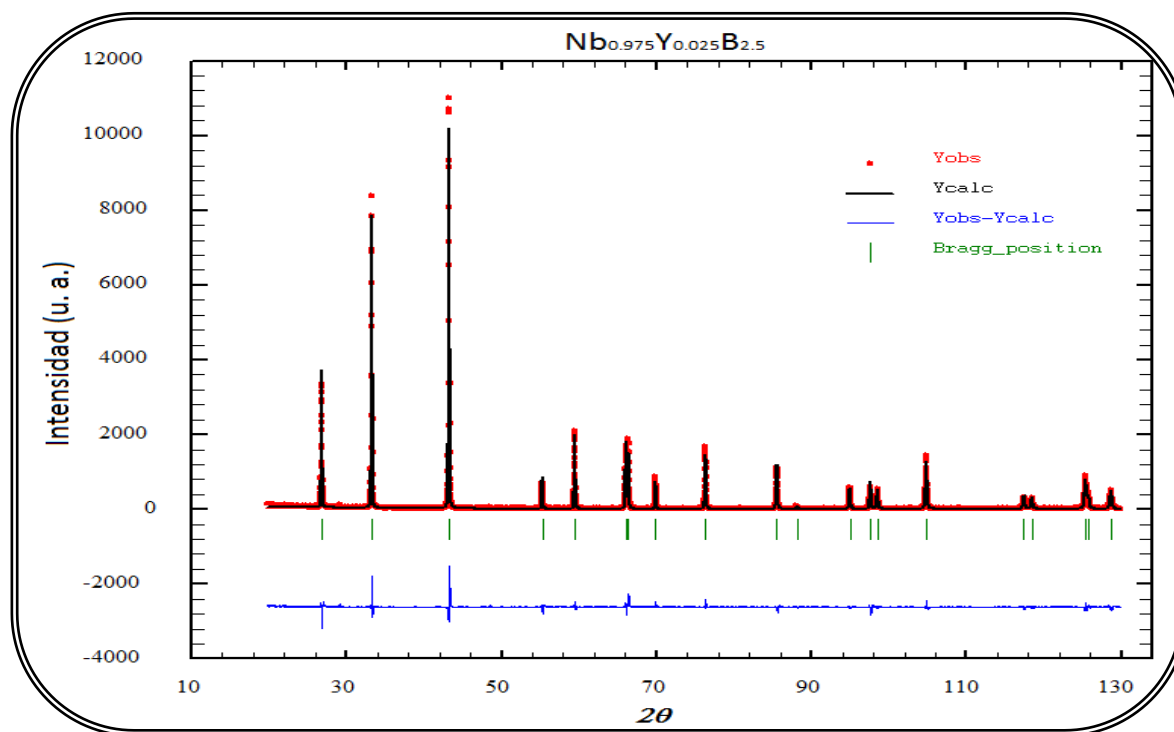


Figura 4.32 Refinamiento de Rietveld para el $Nb_{0.975}Y_{0.025}B_{2.5}$ sintetizado a 1000 °C bajo la simetría $P6/mmm$, G. E. 191.

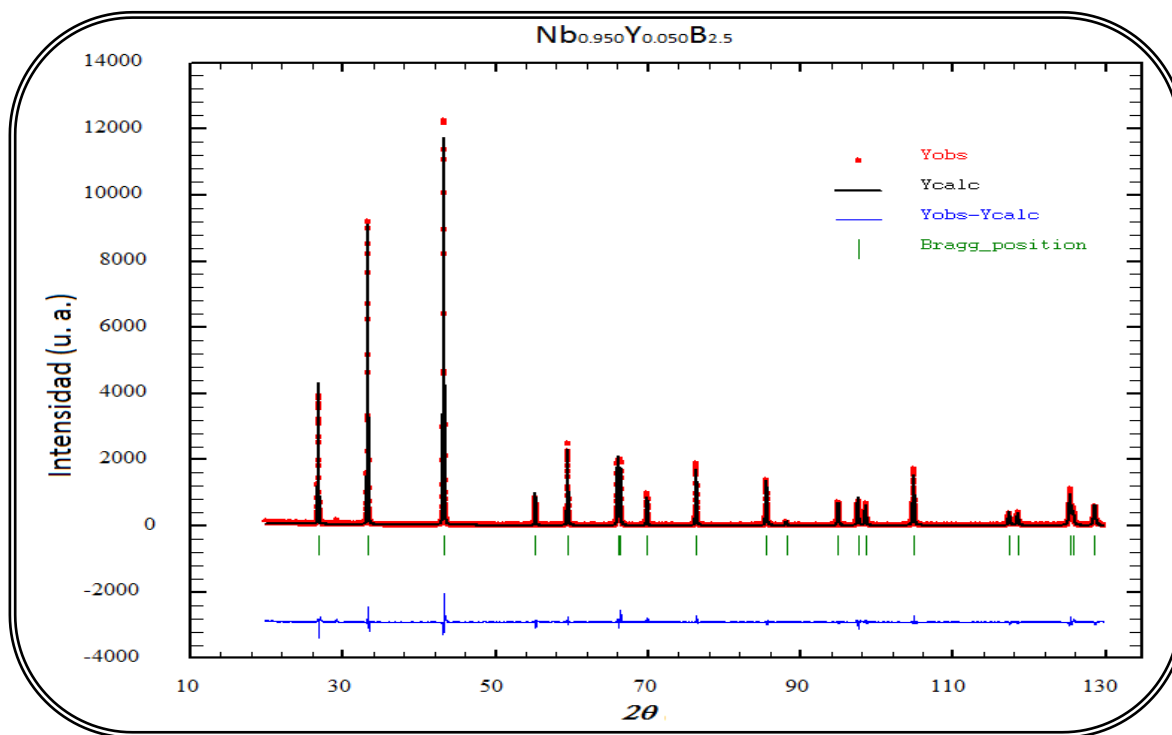


Figura 4.33 Refinamiento de Rietveld para el Nb_{0.950}Y_{0.050}B_{2.5} sintetizado a 1000 °C bajo la simetría P6/mmm, G. E. 191.

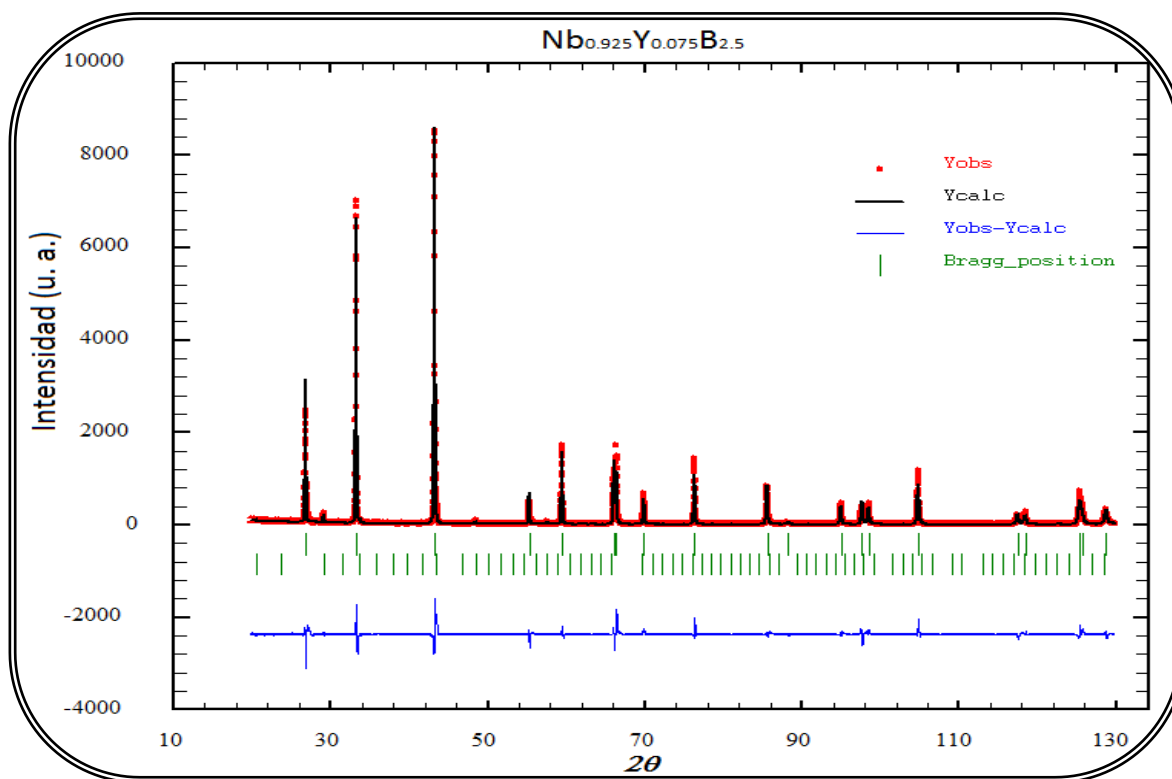


Figura 4.34 Refinamiento de Rietveld para el Nb_{0.925}Y_{0.075}B_{2.5} sintetizado a 1000 °C bajo la simetría P6/mmm, G. E. 191 para el diboruro de niobio NbB₂, y para la impureza de Y₂O₃ I a-3, G. E. 206.

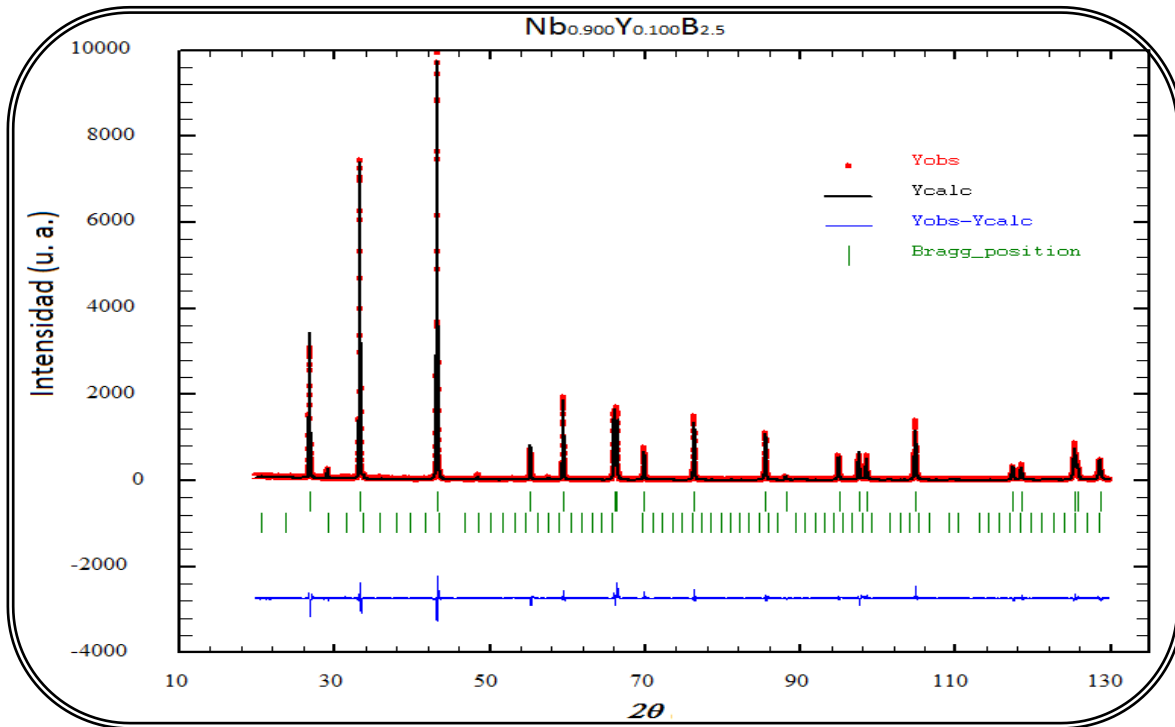


Figura 4.35 Refinamiento de Rietveld para el $\text{Nb}_{0.900}\text{Y}_{0.100}\text{B}_{2.5}$ sintetizado a 1000 °C bajo la simetría P6/mmm, G. E. 191 para el diboruro de niobio NbB_2 , y I a-3, G. E. 206 para la impureza de Y_2O_3 .

Una vez realizados los refinamientos por el método de Rietveld se pueden obtener los parámetros que describan con mayor precisión a cada sistema, a modo de resumen se muestra la siguiente tabla (tabla 4.9) con los valores obtenidos de los refinamientos para las muestras con diferentes contenidos de dopante y sintetizadas a una temperatura de 1000 °C.

De los refinamientos se obtuvieron algunos de los criterios de ajuste más utilizados, se puede ver que los valores más altos de estos son los correspondientes al compuesto $\text{Nb}_{0.925}\text{Y}_{0.075}\text{B}_{2.5}$, de la gráfica del refinamiento (figura 4.34) es notorio que no se tiene un buen ajuste de las intensidades observadas y calculadas en las reflexiones (0 0 1) y (1 0 0), así como a altos ángulos, hecho que puede ser debido a orientaciones preferenciales en la muestra analizada. Lo anterior repercute directamente en los criterios de ajuste, el factor del perfil R_p y el factor ponderado del perfil R_{wp} consideran las intensidades observadas y calculadas en el i -ésimo paso, y el factor esperado R_e considera las intensidades observadas, en vista de que no se tiene un buen patrón de difracción calculado no se logran minimizar estos criterios y se obtienen valores elevados que, en última instancia, afecta la bondad del refinamiento χ^2 , que para esta muestra es el más alto de todas las muestras. Para las demás muestras las diferencias entre los patrones observados y

calculados no son tan grandes, lo cual implica que los criterios de ajuste serán más pequeños, como se puede ver de la tabla, y nos indica que se tiene un mejor ajuste en el refinamiento de cada muestra, además de que esto se puede ver gráficamente en las figuras 4.32, 4.33 y 4.35.

Tabla 4.9 Resultados obtenidos del análisis de Rietveld para las muestras sintetizadas a una temperatura de 1000 °C y con diferentes cantidades de dopante. En la sección de los parámetros de ocupación, el valor corresponde a la ocupación desde el punto de vista de Wyckoff. Para las muestras que presentan una mezcla de fases ($x = 0.075$ y $x = 0.100$) se muestra el porcentaje de estas obtenido mediante el refinamiento bajo las simetrías descritas por los grupos espaciales 191 y 206, para NbB_2 e Y_2O_3 respectivamente.

Parámetro	$\text{Nb}_{0.975}\text{Y}_{0.025}\text{B}_{2.5}$	$\text{Nb}_{0.950}\text{Y}_{0.050}\text{B}_{2.5}$	$\text{Nb}_{0.925}\text{Y}_{0.075}\text{B}_{2.5}$	$\text{Nb}_{0.900}\text{Y}_{0.100}\text{B}_{2.5}$
a (Å)	3.10533 (2)	3.10530 (1)	3.10587 (2)	3.10514 (1)
c (Å)	3.32058 (2)	3.32293 (2)	3.31917 (3)	3.32212 (2)
V (Å ³)	27.731 (1)	27.750 (1)	27.729 (1)	27.740 (1)
Ocupación Nb	0.04241 (218)	0.03961 (150)	0.03658 (2)	0.02702 (2)
Ocupación Y	0.00094 (227)	0.00200 (150)	0.00508 (2)	0.01465 (2)
Ocupación B	0.09157 (134)	0.08673 (114)	0.10008 (1)	0.09691 (1)
Relación B/Nb+Y	2.11234	2.08436	2.40231	2.32565
Enlace Nb/Y-B (Å)	2.444	2.445	2.443	2.444
Enlace B-B (Å)	1.793	1.793	1.793	1.793
R_p	11.2	9.77	20.8	12.7
R_{wp}	15.3	14.0	25.1	16.5
R_e	8.22	7.64	12.7	12.3
χ^2	3.486	3.356	3.887	1.811
% Fases	100% NbB_2	100% NbB_2	97.98 % (0.08) NbB_2 2.02 % (0.08) Y_2O_3	97.47 % (0) NbB_2 2.53 % (0) Y_2O_3
c/a	1.06931	1.07008	1.06867	1.06988

Como se ha mencionado en las muestras sin dopante, se debe considerar que en este tipo de compuestos se tiene una composición no estequiométrica, que puede ser manejada como un exceso de boro, o bien como deficiencias en los sitios que ocupa el metal de transición, así pues la estequiometría de los compuestos se tratará como la razón de boro

con respecto a los metales de transición involucrados, B/Nb+Y, de esta forma el exceso de boro que se colocó para la síntesis de las muestras induce vacancias en los sitios del metal, en lugar de incorporarse en sitios intersticiales. El hecho de manejar el concepto de vacancias metálicas es congruente con el fuerte enlace covalente que existe en los planos de boro, los cuales son extremadamente rígidos como para encontrar sitios intersticiales en donde se pudiera colocar el boro adicional.

De acuerdo con los datos del refinamiento podemos ver que parámetro de red a disminuye al aumentar la cantidad de itrio hasta que la cantidad nominal de dopante toma un valor de $x = 0.075$, lo cual puede ser atribuido a que se tiene una mezcla de fases, parte del itrio que en un inicio debería entrar en sitios de niobio en el diboruro se segrega y forma el óxido de itrio, hecho que se ve repercutido en el tamaño del parámetro de red. En referencia con el parámetro de red c , éste aumenta tomando el máximo valor cuando la composición nominal del dopante es $x = 0.050$, posteriormente disminuye centésimas de Ångstrom, para volver a aumentar con la mayor cantidad de dopante. Lo anterior se puede ver gráficamente en la figura 4.37, en las cuales también se incluyen los valores del compuesto sintetizado por el mismo método y a la misma temperatura sin dopante ($\text{NbB}_{2.5}$), con el fin de observar los cambios que el itrio pudiese efectuar en el diboruro. De acuerdo con Shannon¹² el radio iónico del Y^{3+} es 0.90 \AA , mientras que el de Nb^{3+} es 0.72 \AA , debido a este hecho se tiene un alejamiento de los planos del metal con respecto al plano de boro, lo cual repercute en el alargamiento del parámetro de red c , esto también es debido a que la distancia de enlace boro-metal de transición, indicado en la tabla 4.9 como enlace Nb/Y-B, la cual aumenta congruentemente con la elongación de c .

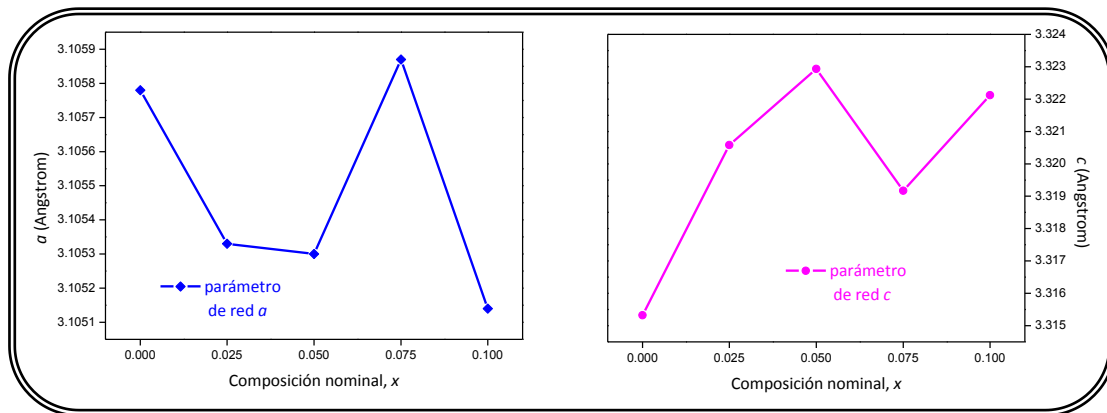


Figura 4.37 Variación de los parámetros de red en función de la cantidad de dopante para los compuestos del tipo $\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x\text{B}_{2.5}$. La gráfica de la izquierda muestra los valores obtenidos mediante el refinamiento por el método de Rietveld para el parámetro a y la de la derecha muestra los resultados del refinamiento para el parámetro c .

De los datos obtenidos del refinamiento en relación con los ángulos que forman el B-MT-B, mostrados en la tabla 4.10, los cuales se consideraron de acuerdo con la figura 4.13, podemos ver que el ángulo formado varía de acuerdo con la variación en el parámetro c , hecho que confirma lo mencionado anteriormente, el radio del itrio es mayor que el del niobio y causa un alargamiento en la celda cristalina. Respecto a los valores del ángulo que existe en los planos de boro podemos ver que éste no varía a causa del enlace covalente existente.

Tabla 4.10 Ángulos formados entre los átomos B-MT-B y B-B-B obtenidos del refinamiento para $Nb_{1-x}Y_xB_{2.5}$.

Parámetro	$Nb_{0.975}Y_{0.025}B_{2.5}$	$Nb_{0.950}Y_{0.050}B_{2.5}$	$Nb_{0.925}Y_{0.075}B_{2.5}$	$Nb_{0.900}Y_{0.100}B_{2.5}$
Ángulo B-MT-B (°)	85.60	85.64	85.57	85.63
Ángulo B-B-B (°)	119.99	119.99	119.99	119.99

La importancia de obtener una celda alargada recae en el hecho de que la temperatura crítica se puede ver modificada, de tal forma que si la celda crece en c la temperatura crítica aumenta¹⁵. Esto puede ser inducido mediante exceso de boro lo que causaría vacancias en sitios metálicos o bien llevando a cabo sustituciones metálicas en el compuesto, de tal forma que el dopante sea de mayor tamaño con lo cual se alargaría la celda, como en este caso se efectuó con la sustitución de niobio por itrio.

Cabe resaltar que la relación de los parámetros de red c/a en función de la cantidad de dopante (figura 4.38 izquierda) crece constantemente hasta llegar a una concentración nominal de dopante $x = 0.050$, congruente con lo que se ha visto en las gráficas anteriores. Es de relevancia notar que la distancia de enlace metal de transición-boro presenta una variación de la misma forma que la variación en la razón c/a (figura 4.38 derecha). En lo referente a la distancia de enlace B-B no existe una variación, de acuerdo con el fuerte enlace que existe entre estos átomos, asimismo el ángulo formado no cambia.

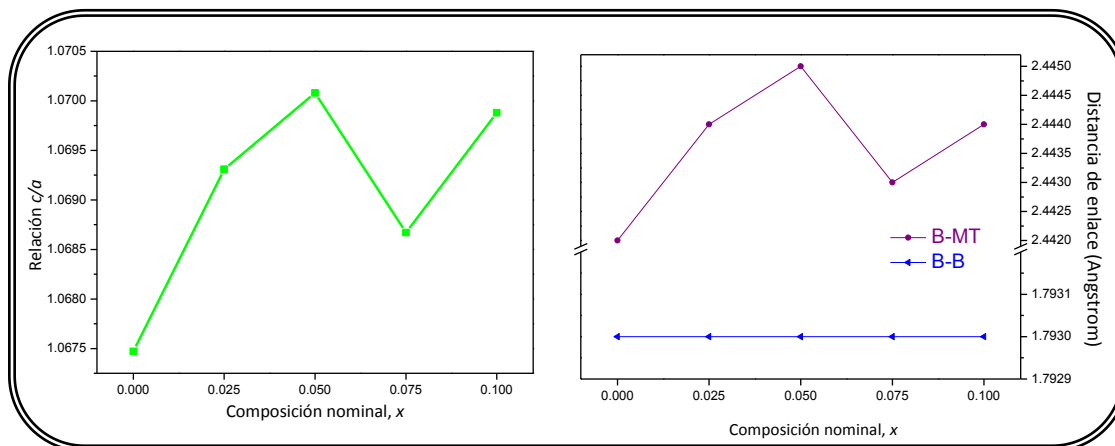


Figura 4.38 Gráfica de la relación c/a en función de la cantidad de dopante, en este caso itrio (izquierda). La gráfica de la derecha muestra las distancias de enlace B-MT-B y B-B-B en función de la composición nominal. Los datos fueron obtenidos mediante el refinamiento por el método de Rietveld.

4.2 Propiedades magnéticas

Los resultados que se muestran a continuación, medición de la magnetización en función de la temperatura en un intervalo de 2 a 15 K, se dividirán en cuatro bloques: MoB_{2+x} , $\text{NbB}_{2.5}$ a diferentes temperaturas de síntesis, $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_{2.5}$ y $\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x\text{B}_{2.5}$.

4.2.1 Diboruros de molibdeno, MoB_{2+x}

Las muestras analizadas fueron pesadas, la masa para cada compuesto se muestra en la tabla 4.8, y colocadas en una cápsula para evitar que la muestra se mueva durante el proceso de medición; dicha cápsula es introducida en el SQUID. Todas las mediciones se realizaron en la modalidad de calentamiento en ausencia de campo (ZFC) y en la modalidad de enfriamiento con presencia de campo magnético (FC).

En este caso las mediciones se hicieron en un intervalo de temperatura de 2 a 15 K con campo magnético externo de 10 Oe para las muestras: $\text{MoB}_{2.5}$, $\text{MoB}_{2.6}$, $\text{MoB}_{2.8}$, $\text{MoB}_{2.9}$ y $\text{MoB}_{3.0}$; para la muestra $\text{MoB}_{2.7}$ el campo magnético aplicado fue de 100 Oe. En este tipo

de mediciones es de relevancia la masa de muestra que se mide, en la tabla 4.11 se muestran la cantidad de muestra analizada en el magnetómetro.

Tabla 4.11 Cantidad de muestra, en gramos, analizadas en el magnetómetro.

Muestra	Masa (g)	Muestra	Masa (g)
MoB _{2.5}	0.10017	MoB _{2.8}	0.10001
MoB _{2.6}	0.06946	MoB _{2.9}	0.05574
MoB _{2.7}	0.05265	MoB _{3.0}	0.07930

A continuación se muestran las gráficas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura (2 a 15 K), obtenidas mediante el tratamiento de datos de las mediciones de magnetización, figura 4.39, para todas las muestras con exceso de boro, MoB_{2+x}.

La medición de susceptibilidad magnética para el MoB_{2.5} muestra dos trayectorias de magnetización por debajo de cierta temperatura, una corresponde al calentamiento (ZFC) y la otra al enfriamiento en presencia del campo aplicado (FC), la cual indica la transición al estado superconductor ($T_c = 3.1$ K).

Es de relevancia notar que el comportamiento magnético de esta muestra se presenta por arriba de $\chi = 0$ lo cual nos revela que la muestra no es 100% superconductora, el patrón de difracción de rayos X del compuesto revela la presencia de una mezcla de fases, las cuales podrían estar causando este desfaseamiento en el comportamiento magnético.

En la figura 4.40 se muestran las curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para los diboruros de molibdeno con $x = 0.6$ a 1.0 , conforme se incrementa el contenido de boro se observa una tendencia hacia un comportamiento paramagnético de la siguiente manera: MoB_{2.5}, MoB_{2.8}, MoB_{2.6}, MoB_{2.7}, MoB_{3.0} y MoB_{2.9}.

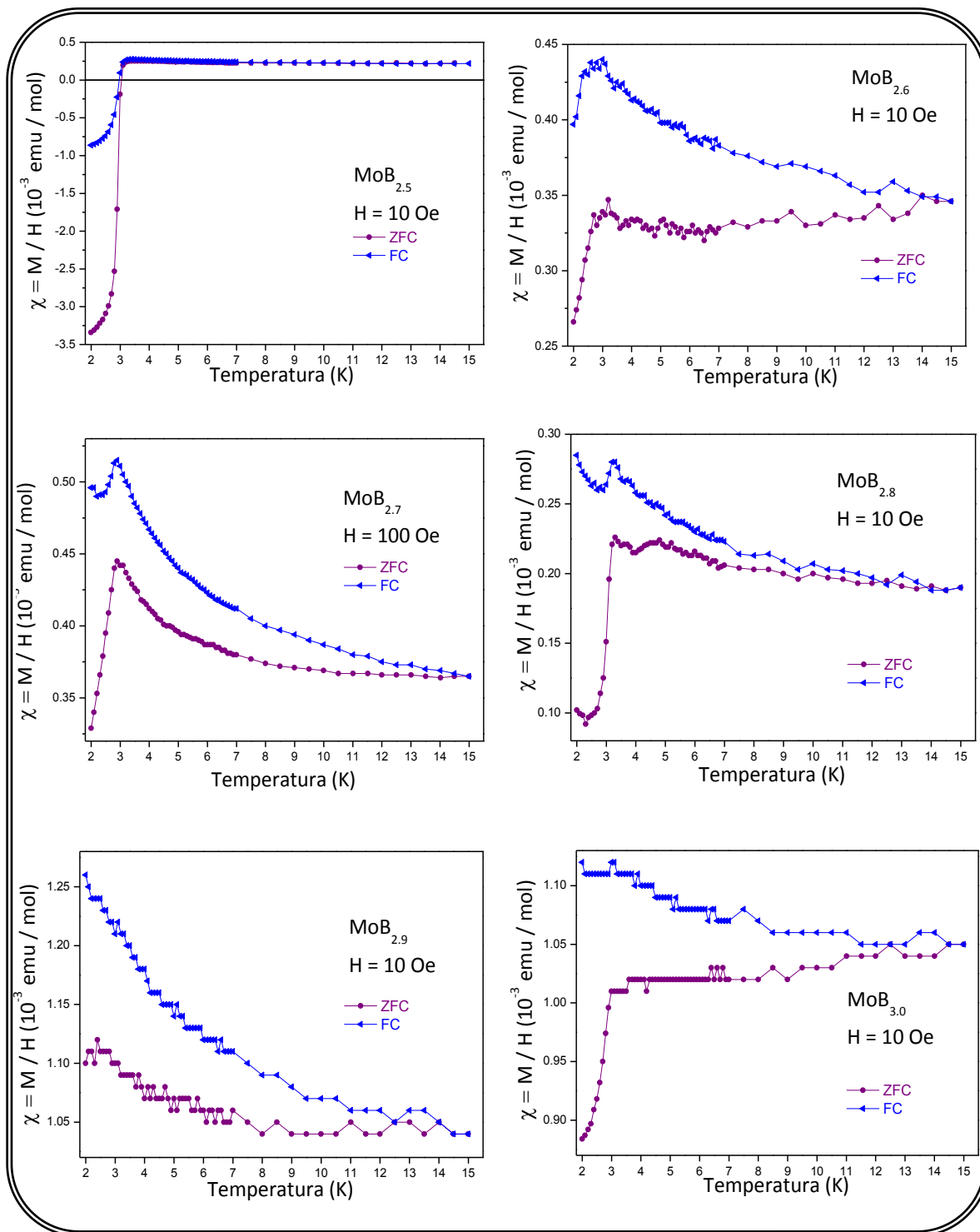


Figura 4.39 Susceptibilidad magnética en función de la temperatura de medición, de 2 a 15 K. Para cada gráfica se indica la estequiometría del compuesto y el campo magnético aplicado. Las mediciones se efectuaron bajo las modalidades ZFC y FC.

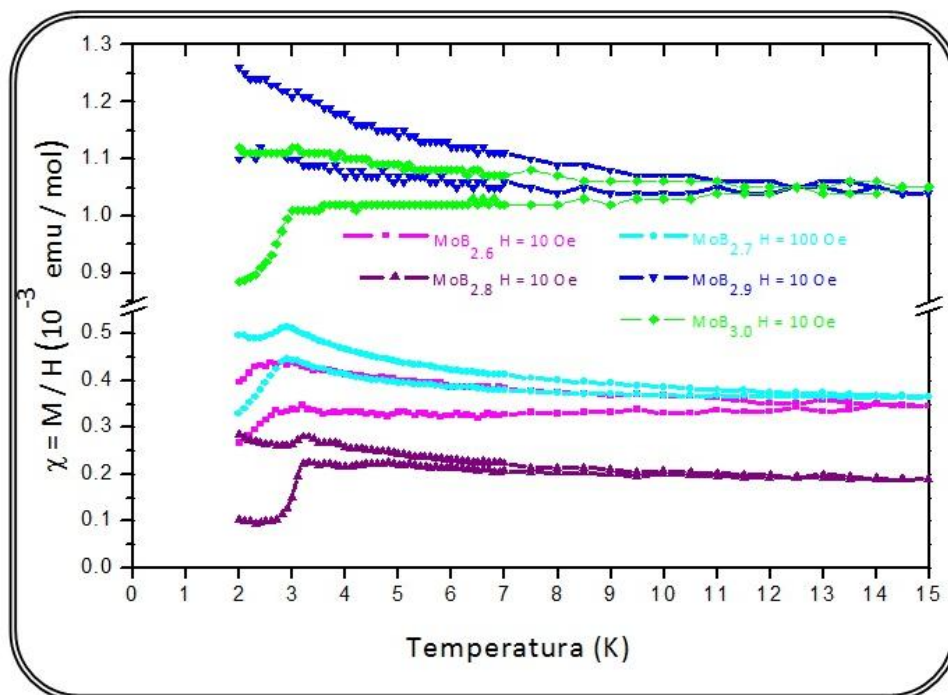


Figura 4.40 Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para los diboruros de molibdeno MoB_{2+x} , donde $0.6 \leq x \leq 1.0$.

Con la finalidad de encontrar alguna relación, de ser posible, entre la superconductividad en $\text{MoB}_{2.5}$ y el comportamiento magnético de los compuestos con $x = 0.6$ a 1.0 se muestra a continuación la tabla 4.12, con algunos de los resultados del refinamiento por el método de Rietveld (tabla 4.2, pág. 48). Se observa que conforme se incrementa el contenido de boro, se tiene la presencia de tres fases cristalinas diferentes, la romboedral, la hexagonal con parámetro de red c pequeño (MoB_2) y la fase con parámetro de red c grande (superconductora, MoB_{2+x}).

En este caso, para $x = 0.5$ se observa la fase con mayor porcentaje de MoB_{2+x} (fase superconductora), alrededor del 34.1 %; sin embargo cuando se incrementa el contenido de boro se observa que esta fase disminuye hasta llegar a 10.6 % ($x = 0.9$) de fase superconductora. Es importante mencionar que el máximo porcentaje de fase superconductora (34.1 %, $x = 0.5$) presenta el máximo valor correspondiente al parámetro c . Por lo tanto, el parámetro c , en este tipo de diboruros, es importante para la presencia de la superconductividad.

Posteriormente la muestra que presenta mayor cantidad de fase MoB_{2+x} es cuando $x = 0.8$ (% Fase = 20.8), seguida del 17.4 % para $\text{MoB}_{2.6}$, del 13.6 % para $\text{MoB}_{2.7}$, y finalmente se tiene 11.4 % y 10.8 % de fase para $\text{MoB}_{3.0}$ y $\text{MoB}_{2.9}$, respectivamente; lo cual nos indica

que el incremento en la contribución magnética sea patente al disminuir la fase superconductora, MoB_{2+x} .

Tabla 4.12 Parámetros de red, relación entre estos y porcentaje de fase hexagonal MoB_{2+x} obtenidos mediante el refinamiento estructural por el método de Rietveld, para los diboruros de molibdeno con exceso de boro.

Composición nominal	a (Å)	c (Å)	Vol (Å ³)	Relación c/a	% Fase MoB_{2+x}
$\text{MoB}_{2.5}$	3.0122 (1)	3.1922 (1)	25.08 (3)	1.059	34.1 (3)
$\text{MoB}_{2.6}$	3.0135 (2)	3.1732 (3)	24.96 (2)	1.053	17.4 (1)
$\text{MoB}_{2.7}$	3.0159 (4)	3.1837 (6)	25.08 (4)	1.055	13.6 (5)
$\text{MoB}_{2.8}$	3.0114 (5)	3.1878 (7)	25.04 (3)	1.058	20.8 (1)
$\text{MoB}_{2.9}$	3.0111 (5)	3.1834 (7)	25.00 (3)	1.057	10.6 (1)
$\text{MoB}_{3.0}$	3.0164 (3)	3.1843 (5)	25.09 (3)	1.055	11.4 (2)

Los valores mayores de la relación que existe entre los parámetros de red (c/a) se observa que son asociados a los compuestos con mayor porcentaje de boro, debido principalmente al crecimiento del parámetro de red c ($c = 3.1922$ Å para $\text{MoB}_{2.5}$ y $c = 3.1878$ Å para $\text{MoB}_{2.8}$). Desafortunadamente no se puede establecer un comportamiento de este tipo para las demás estequiometrías.

Es de relevancia notar que para las muestras con $x = 0.5$, 0.7 y 1.0 les corresponde el mismo valor del volumen de la celda unitaria, sin embargo a pesar de que se ve una ligera transición a 2.8 K ($\text{MoB}_{2.7}$) y 3.0 K ($\text{MoB}_{3.0}$), como se muestra en la figura 4.41, esto no es suficiente para sugerir que la transición superconductora depende del volumen, el valor del parámetro c es el importante, como ya ha sido observado en los compuestos a base de niobio³. Es importante mencionar que la discusión se basa en términos de la composición nominal ($B = 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.9$ y 3.0), los estudios por refinamiento de Rietveld hasta el momento no nos han permitido cuantificar la composición de boro, una vez más necesitamos de otras técnicas para cuantificar el contenido de boro.

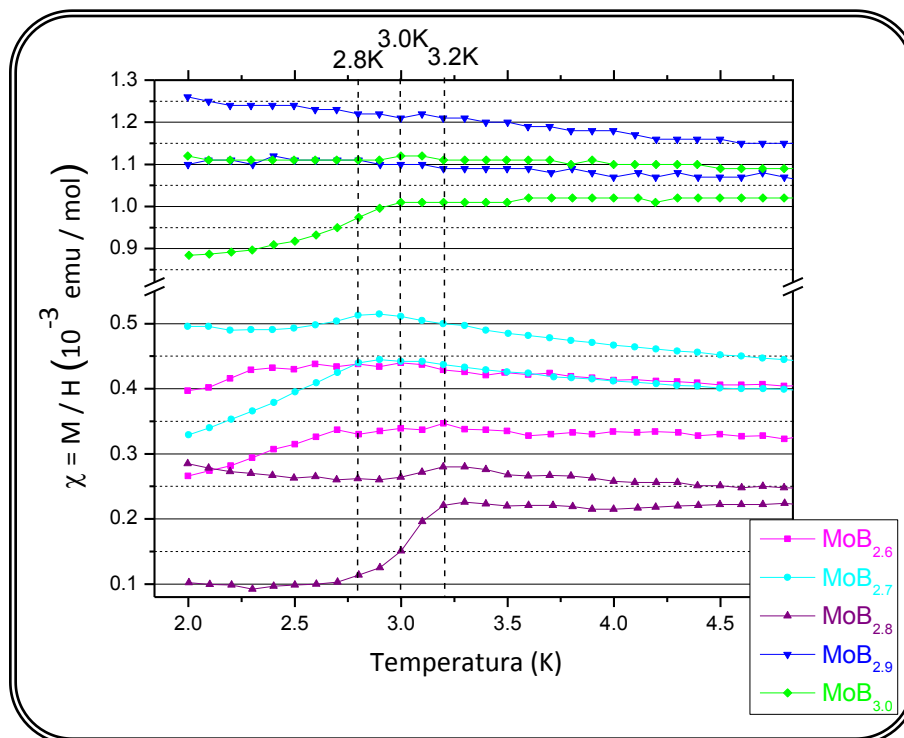


Figura 4.41 Susceptibilidad magnética en función de la temperatura, acercamiento.

4.2.2 Diboruros de niobio, $\text{NbB}_{2.5}$

Las mediciones de magnetización para las muestras de $\text{NbB}_{2.5}$ sintetizadas a diferentes temperaturas se efectuaron en el modo ZFC y FC en un intervalo de temperatura de 2 a 15 K, con campo magnético externo de 10 Oe. En este tipo de mediciones es de relevancia la masa de muestra que se utiliza en la medición, en la tabla 4.13 se muestra la masa de cada una de las muestras analizadas.

En el modo ZFC la muestra es enfriada hasta 2 K en ausencia de un campo magnético, una vez alcanzada dicha temperatura se aplica el campo magnético deseado y se inicia el proceso de calentamiento, que en este caso concluye en 15 K. En el modo FC el material es enfriado en presencia del campo magnético deseado.

Tabla 4.13 Cantidad de muestra (g) analizada en el magnetómetro tipo SQUID.

Muestra	T _{síntesis} (C)	Masa (g)
NbB _{2.5}	1000	0.05360
NbB _{2.5}	1050	0.06118
NbB _{2.5}	1100	0.05473

Las mediciones de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para los diboruros de niobio con exceso de boro sintetizados a diferentes temperaturas se muestran en la figura 4.42. Como se puede observar existen dos rutas para cada muestra, que corresponden al calentamiento en ausencia de campo (ZFC) y al enfriamiento en presencia de campo magnético (FC). Para las tres muestras la trayectoria de medición es diferente, es decir, el comportamiento magnético se ve claramente afectado por la presencia del campo magnético aplicado por debajo de una temperatura característica, en este caso la T_c , y nos indica la temperatura en la cual el material se vuelve un diamagneto perfecto. El criterio con el cual se determinó la temperatura crítica de las muestras fue tomando el valor de temperatura correspondiente al último valor de magnetización negativo en el modo ZFC.

Con la finalidad de establecer, de ser posible, alguna relación entre la temperatura de síntesis, los parámetros de red, la relación de boro con respecto al metal de transición (B/Nb), la relación entre los parámetros de red (c/a) y la temperatura crítica se muestra a continuación la tabla 4.14 con los datos obtenidos del refinamiento estructural para las muestras de NbB_{2.5} sintetizadas a diferentes temperaturas.

Tabla 4.14 Parámetros de red obtenidos del refinamiento por el método de Rietveld, relación entre B y Nb, relación de los parámetros de red y temperatura crítica para los diboruros de niobio con exceso de boro sintetizados a diferentes temperaturas.

Composición nominal	a (Å)	c (Å)	Relación (B/Nb) _{Rietveld}	Relación c/a	T _c (K)
NbB _{2.5} 1000 °C	3.10578 (3)	3.31532 (4)	2.50575	1.06747	8.99 (5)
NbB _{2.5} 1050 °C	3.10527 (2)	3.31919 (2)	2.29940	1.06889	9.30 (5)
NbB _{2.5} 1100 °C	3.10436 (3)	3.32144 (3)	2.34731	1.06992	9.59 (5)

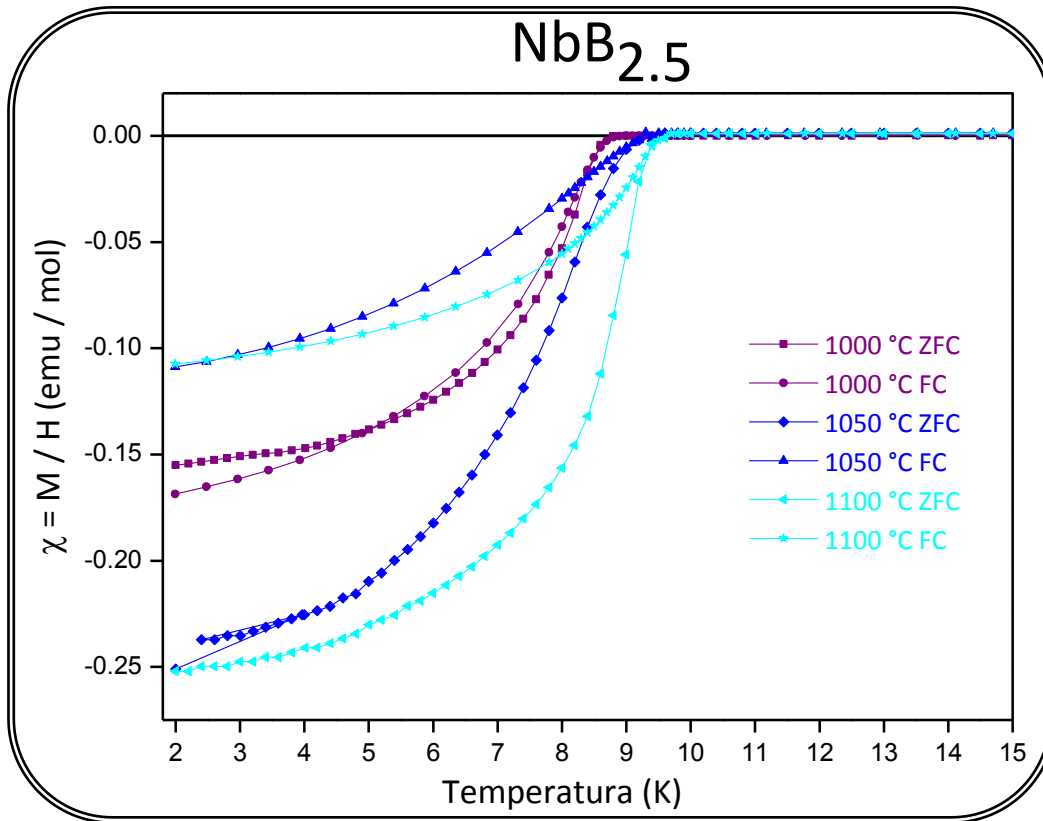


Figura 4.42 Gráfica de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura bajo las modalidades ZFC y FC para los diboruros de niobio con exceso de boro, del tipo $\text{NbB}_{2.5}$ sintetizados a diferentes temperaturas.

Se puede decir que el parámetro de red a prácticamente no varía al aumentar la temperatura de síntesis, sin embargo es notorio que c aumenta proporcionalmente con el aumento en la temperatura de síntesis, ocasionando que la relación entre los parámetros de red aumente de igual forma con el tratamiento térmico. Se ha reportado que al extender la celda cristalina sobre el eje c conlleva a la presencia de superconductividad^{8, 11} o bien al aumento en la temperatura crítica de transición³; en estas muestras es claro que al aumentar la temperatura de síntesis aumenta el parámetro de red c y esto repercute en el aumento de la temperatura crítica, la cual también aumenta proporcionalmente junto con la relación c/a . A continuación se muestra una gráfica (figura 4.43) en donde se puede ver perfectamente la relación lineal que mantienen la T_c con respecto a la temperatura de síntesis, y la relación lineal ascendente entre la razón c/a y los tratamientos térmicos.

De acuerdo con los datos cristalográficos obtenidos en el refinamiento el parámetro c , la distancia de enlace Nb-B y el ángulo B-Nb-B aumentan con el aumento en la temperatura de tratamiento, de la misma manera en que aumenta el valor de la temperatura crítica.

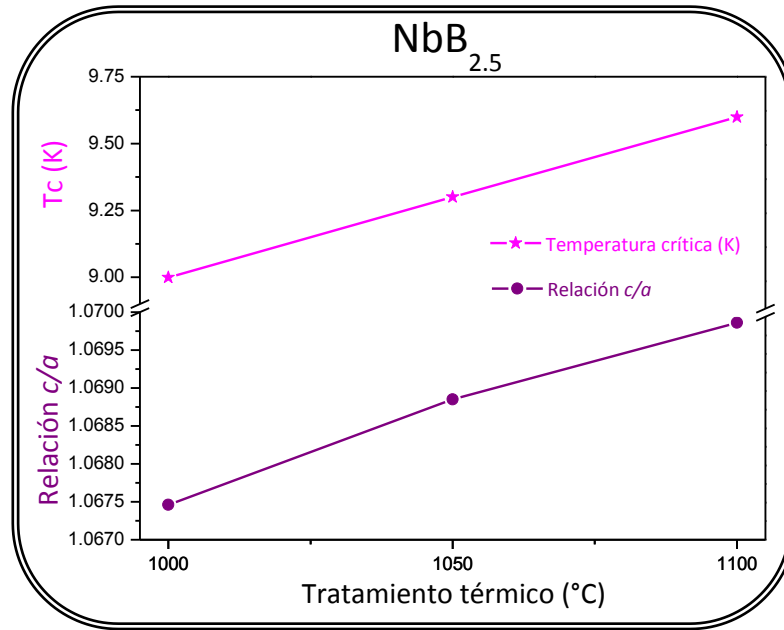


Figura 4.43 Relación c/a y temperaturas críticas en función de los tratamientos térmicos para los diboruros de niobio con exceso de boro, $\text{NbB}_{2.5}$.

Es claro que la temperatura crítica de transición al estado superconductor está fuertemente ligada con el tamaño del parámetro de red c , en la figura 4.44 se muestra la T_c en función de c . Puede verse que la muestra con menor parámetro de red presenta la menor temperatura crítica, posteriormente la temperatura crítica aumenta con el aumento de parámetro c , siendo la muestra sintetizada a mayor temperatura la que tiene el parámetro c más grande y la muestra con mayor T_c .

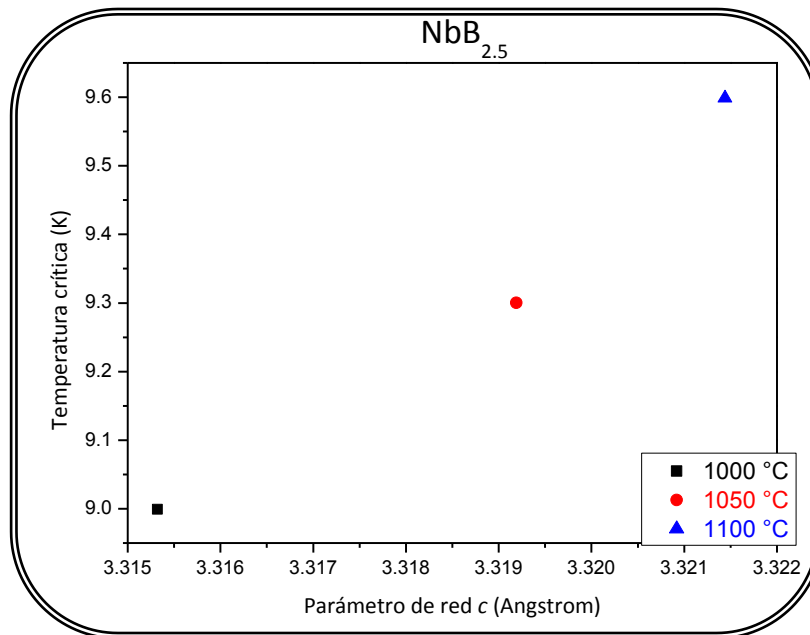


Figura 4.44 Temperatura crítica en función del parámetro de red c para los compuestos $\text{NbB}_{2.5}$.

4.2.3 Diboruros de niobio dopados con molibdeno, $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_{2.5}$

Para las muestras tipo $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_{2.5}$ se efectuaron mediciones de magnetización en función de la temperatura en un intervalo de 2 a 12 K. Para todas las muestras las mediciones se realizaron en las modalidades de ZFC y FC, bajo un campo externo de 10 Oe. A continuación, tabla 4.15, se muestra la masa involucrada para cada muestra en las mediciones.

Tabla 4.15 Cantidad de muestra (g) analizada en las mediciones de magnetización en función de la temperatura para los diboruros de niobio dopados con molibdeno.

Muestra	Masa (g)	Muestra	Masa (g)
$\text{Nb}_{0.975}\text{Mo}_{0.025}\text{B}_{2.5}$	0.08043	$\text{Nb}_{0.925}\text{Mo}_{0.075}\text{B}_{2.5}$	0.06896
$\text{Nb}_{0.950}\text{Mo}_{0.050}\text{B}_{2.5}$	0.05990	$\text{Nb}_{0.900}\text{Mo}_{0.100}\text{B}_{2.5}$	0.09212

Posteriormente se efectuó el tratamiento de los datos obtenidos, magnetización en función de la temperatura, obteniéndose los valores de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, los cuales se presentan graficados a continuación (figura 4.45). A modo de comparación se presenta también el comportamiento magnético de la muestra $\text{NbB}_{2.5}$ (color verde) sintetizada bajo las mismas condiciones que los compuestos dopados con molibdeno. Se puede ver que cada compuesto se comporta de manera diferente, bajo las dos diferentes modalidades de medición (ZFC y FC), por debajo de la temperatura crítica. Para determinar el valor de T_c se utilizó el mismo criterio que en el compuesto $\text{NbB}_{2.5}$, sintetizado a diferentes temperaturas.

La tabla 4.16 muestra el parámetro de red c , la relación entre los parámetros de red (c/a), la relación $(\text{B}/\text{Nb}+\text{Mo})_{\text{Rietveld}}$, $(\text{B}/\text{Nb}+\text{Mo})_{\text{XPS}}$ y la temperatura crítica para las muestras $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_{2.5}$, donde $0.000 \leq x \leq 0.100$. En la tabla se observa que al sustituir niobio por molibdeno el parámetro de red c y la temperatura crítica se ven modificadas, de forma que estas aumentan respecto a la muestra que no tiene dopante. La misma tendencia obviamente es observada en la relación c/a con T_c (figura 4.46). Es interesante observar que para los compuestos con $x = 0.025$, 0.075 y 0.100 la temperatura crítica es prácticamente la misma lo cual es congruente debido a que c presenta el mismo valor para las tres composiciones. Cabe resaltar que el compuesto con composición nominal $\text{Nb}_{0.950}\text{Mo}_{0.050}\text{B}_{2.5}$ es el que presenta la menor temperatura de transición ($T_c = 9.39$ K) de todas las muestras dopadas con molibdeno, debido principalmente a que el valor del

parámetro c es el mínimo respecto al de los otros compuesto dopados. Por otra parte también puede observarse en la tabla 4.16 que las tendencias que se observan en $(B/Nb+Mo)_{\text{Rietveld}}$, $(B/Nb+Mo)_{\text{XPS}}$ y T_c son las mismas, es decir al valor máximo de T_c le corresponde los valores máximos de las relaciones determinadas por Rietveld y XPS.

Para tratar de explicar esta situación, tomemos en cuenta los resultados de Yamamoto *et al.*¹⁶ quienes consideran que en el NbB_2 no estequiométrico al aumentar el contenido de boro se favorece la creación de vacancias en sitios metálicos. De tal forma que en las muestras aquí analizadas se tiene que al aumentar la concentración de dopante (ver apéndice 1, XPS), el contenido de molibdeno se incrementa y el contenido de niobio disminuye lo que induce una disminución de vacancias, hecho que repercute en la estructura cristalina y finalmente en la superconductividad.

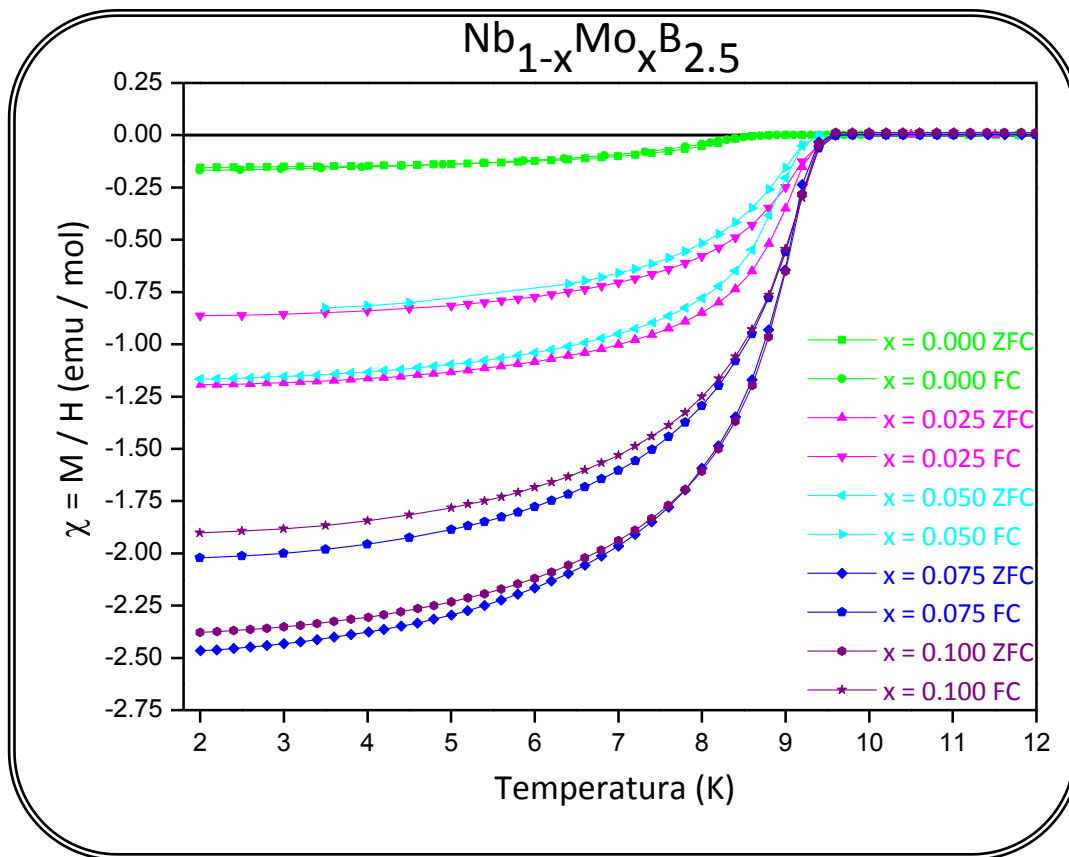


Figura 4.45 Comportamiento magnético en función de la temperatura para los diboruros de niobio dopados con molibdeno.

Tabla 4.16 Parámetro de red c obtenido del refinamiento por el método de Rietveld, relación de los parámetros de red, relación entre B/Nb y Mo mediante Rietveld y XPS, y temperatura crítica para los compuestos tipo $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_{2.5}$.

Composición nominal	c (Å)	Relación c/a	Relación $(\text{B}/\text{Nb}+\text{Mo})_{\text{Rietveld}}$	Relación $(\text{B}/\text{Nb}+\text{Mo})_{\text{XPS}}$	T_c (K)
$\text{NbB}_{2.5}$	3.31532 (4)	1.06747	2.50575	---	8.99 (5)
$\text{Nb}_{0.975}\text{Mo}_{0.025}\text{B}_{2.5}$	3.31931 (3)	1.06881	2.31281	2.375	9.60 (5)
$\text{Nb}_{0.950}\text{Mo}_{0.050}\text{B}_{2.5}$	3.31830 (3)	1.06848	2.06048	2.257	9.39 (5)
$\text{Nb}_{0.925}\text{Mo}_{0.075}\text{B}_{2.5}$	3.31968 (5)	1.06863	2.30028	2.300	9.59 (5)
$\text{Nb}_{0.900}\text{Mo}_{0.100}\text{B}_{2.5}$	3.31944 (2)	1.06840	2.38699	---	9.59 (5)

También es interesante mencionar las diferencias entre las relaciones $(\text{B}/\text{Nb}+\text{Mo})_{\text{Rietveld}}$ y $(\text{B}/\text{Nb}+\text{Mo})_{\text{XPS}}$. En todos los caso los valores de $(\text{B}/\text{Nb}+\text{Mo})_{\text{XPS}}$ respecto $(\text{B}/\text{Nb}+\text{Mo})_{\text{Rietveld}}$ difieren alrededor del 8 %; por ejemplo en el caso de la composición $\text{Nb}_{0.950}\text{Mo}_{0.050}\text{B}_{2.5}$. Mientras que en la técnica de rayos X distinguimos dos fases: $\text{Nb}_{0.950}\text{Mo}_{0.050}\text{B}_{2.5}$ y Mo_2B_5 , a través de la técnica de XPS detectamos hasta cuatro fases: $\text{Nb}_{0.950}\text{Mo}_{0.050}\text{B}_{2.5}$, Mo_2B_5 , MoO_3 y B_2O_3 . Tal vez sea esta la razón por la cual la cuantificación no sea la misma por ambas técnicas.

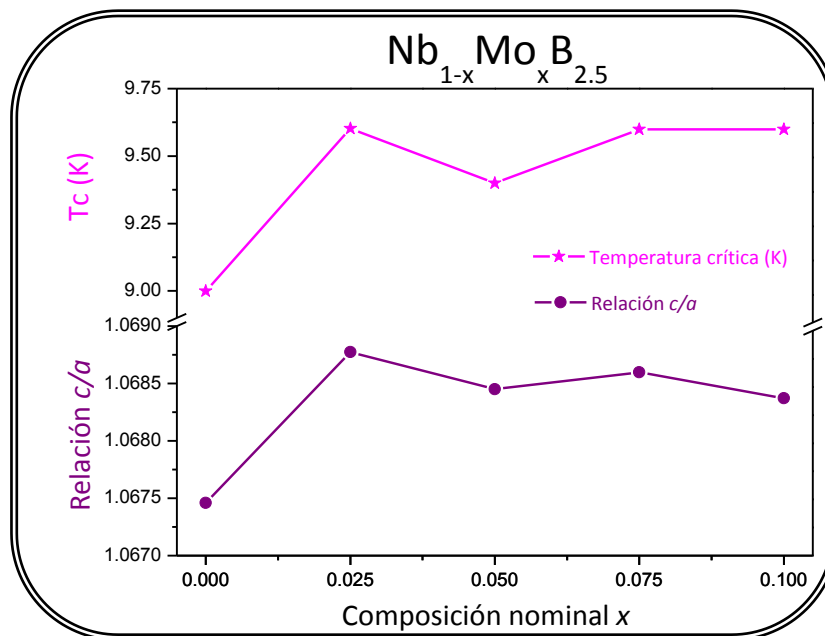


Figura 4.46 Relación c/a y temperatura crítica en función del contenido de Mo en $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_{2.5}$.

Con la finalidad de mostrar el comportamiento de la T_c en función del parámetro c se presenta la figura 4.47, donde se puede ver que la temperatura crítica es menor cuando el parámetro c es pequeño y esta aumenta al aumentar c . Se podría inferir que existe una frontera en el tamaño de c , ya que para $3.3193 \leq c \leq 3.3197$ la temperatura crítica no varía.

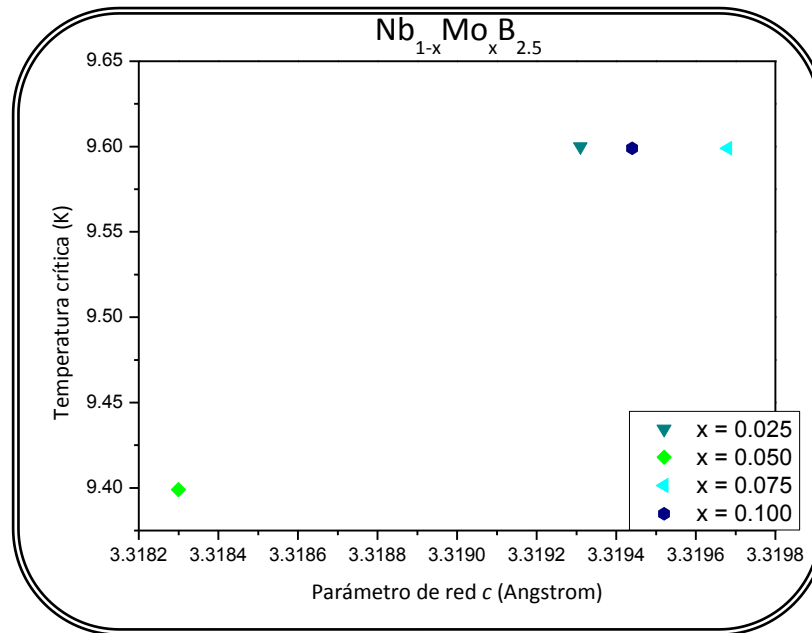


Figura 4.47 Temperatura crítica en función de c para los compuestos tipo $Nb_{1-x}Mo_xB_{2.5}$.

4.2.4 Diboruros de niobio dopados con itrio,



Las mediciones de magnetización en función de la temperatura para las muestras con sustituciones de niobio por itrio, $Nb_{1-x}Y_xB_{2.5}$, se efectuaron en el modo ZFC y FC en un intervalo de temperatura de 2 a 12 K, con campo magnético externo de 10 Oe. En vista de que en este tipo de mediciones es de relevancia la masa de muestra utilizada en la medición, en la tabla 4.17 se muestra la masa de cada una de las muestras analizadas.

Tabla 4.17 Cantidad de muestra (g) analizada en las mediciones de magnetización en función de la temperatura para los compuestos tipo $Nb_{1-x}Y_xB_{2.5}$.

Muestra	Masa (g)	Muestra	Masa (g)
$Nb_{0.975}Y_{0.025}B_{2.5}$	0.07923	$Nb_{0.925}Y_{0.075}B_{2.5}$	0.03607
$Nb_{0.950}Y_{0.050}B_{2.5}$	0.09659	$Nb_{0.900}Y_{0.100}B_{2.5}$	0.04355

Los resultados de las mediciones, una vez tratados, se muestran en la figura 4.48, en la cual se presenta también la susceptibilidad magnética para el diboruro de niobio con exceso de boro sintetizado bajo las mismas condiciones (color verde). En dicha gráfica es patente que existen dos comportamientos diferentes por debajo de la temperatura crítica, estos corresponden al calentamiento sin presencia de campo (ZFC) y al enfriamiento en presencia de un campo de 10 Oe (FC), lo cual nos indica que el comportamiento magnético de cada material se ve afectado por la presencia de un campo externo. La estimación de la T_c corresponde a la temperatura del último valor negativo de magnetización en el modo ZFC.

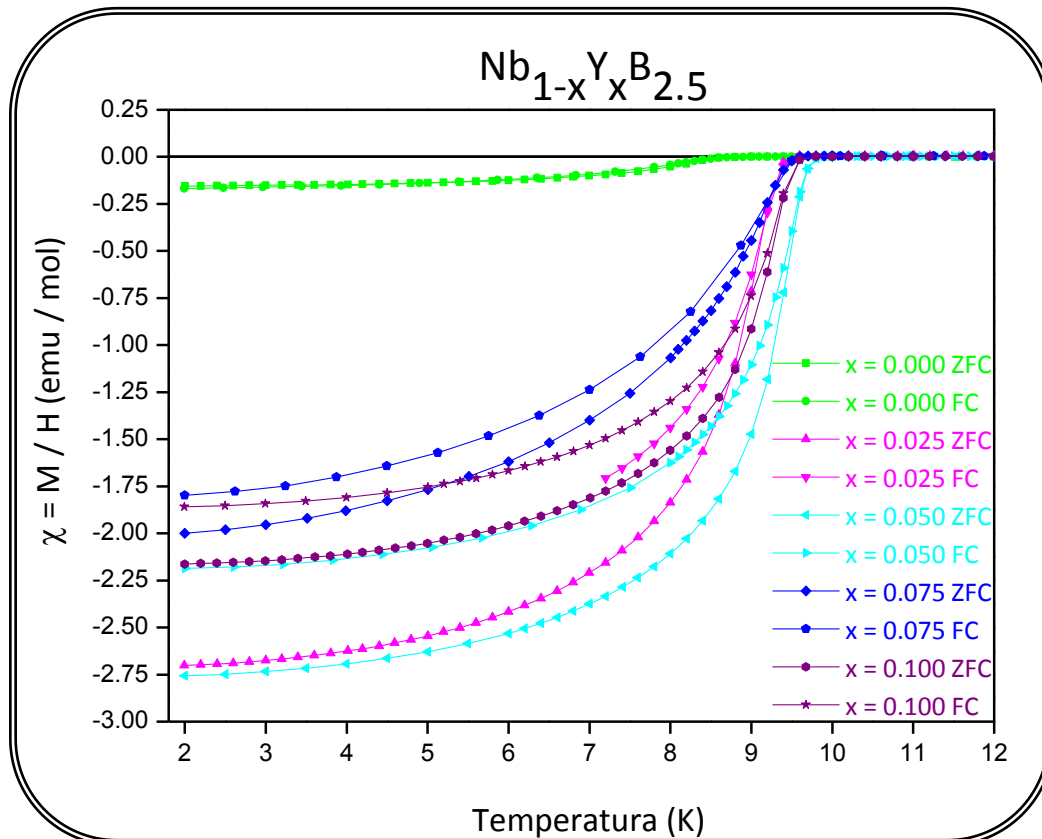


Figura 4.48 Gráfica de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura bajo las modalidades ZFC y FC para los diboruros de niobio con exceso de boro y dopados con itrio, del tipo $Nb_{1-x}Y_xB_{2.5}$.

La tabla 4.18 muestra el parámetro de red c , la relación entre los parámetros de red (c/a), la relación $(B/Nb+Y)_{\text{Rietveld}}$ y $(B/Nb+Y)_{\text{XPS}}$ y la temperatura crítica para las muestras $Nb_{1-x}Y_xB_{2.5}$, donde $0.000 \leq x \leq 0.100$. Se observa que el parámetro c se ve modificado con las sustituciones del metal de transición, respecto al compuesto que no contiene itrio el valor del parámetro c de la celda cristalina se incrementa, hecho que produce modificaciones en la temperatura crítica.

Tabla 4.18 Parámetros de red obtenidos del refinamiento por el método de Rietveld, relación de los parámetros de red, relación entre B, Nb e Y, y temperatura crítica para los compuestos tipo $Nb_{1-x}Y_xB_{2.5}$.

Composición nominal	c (Å)	Relación c/a	Relación $(B/Nb+Y)_{\text{Rietveld}}$	Relación $(B/Nb+Y)_{\text{XPS}}$	T_c (K)
$NbB_{2.5}$	3.31532 (4)	1.06747	2.50575	---	8.99 (5)
$Nb_{0.975}Y_{0.025}B_{2.5}$	3.32058 (2)	1.06931	2.11234	2.484	9.59 (5)
$Nb_{0.950}Y_{0.050}B_{2.5}$	3.32293 (2)	1.07008	2.08436	2.476	9.79 (5)
$Nb_{0.925}Y_{0.075}B_{2.5}$	3.31917 (3)	1.06867	2.40231	2.413	9.50 (5)
$Nb_{0.900}Y_{0.100}B_{2.5}$	3.32212 (2)	1.06988	2.32565	2.484	9.59 (5)

De acuerdo con la tabla 4.18 se puede ver que comparando los valores determinados para la relación $(B/Nb+Y)_{\text{Rietveld}}$ y $(B/Nb+Y)_{\text{XPS}}$, en algunos casos existe una diferencia de un 15 %, en el caso de la muestra $Nb_{0.950}Y_{0.050}B_{2.5}$, y en otros la diferencia es menor al 1% como es el caso de la muestra $Nb_{0.925}Y_{0.075}B_{2.5}$. Es interesante observar que los valores de la relación obtenida a través de XPS se parecen más a las concentraciones nominales que los obtenidos por Rietveld. Se observa una tendencia entre los valores determinados por XPS y T_c ; por Rietveld esa tendencia es menos clara. Por ejemplo, no es claro que para la muestra $Nb_{0.950}Y_{0.050}B_{2.5}$ con un valor de $(B/Nb+Y)_{\text{Rietveld}} = 2.084$ le corresponda la máxima T_c , para la misma muestra por XPS se obtiene un valor 2.476 que no es el valor máximo (por ejemplo para $Nb_{0.975}Y_{0.025}B_{2.5}$ y $Nb_{0.900}Y_{0.100}B_{2.5}$, por XPS se obtiene un valor de 2.484). En resumen, de la tabla 4.18 se puede ver que para la menor T_c le corresponde la menor relación $(B/Nb+Y)_{\text{XPS}} = 2.413$ y para la mayor T_c se tiene $(B/Nb+Y)_{\text{XPS}} = 2.476$, a pesar de que no ser el valor máximo en la relación.

Para explicar la presencia de superconductividad en función de los resultados de XPS, aquí también hacemos uso de los trabajos de Yamamoto¹⁶, el cual menciona que el exceso de boro induce vacancias. En este contexto, vemos de la tabla A1.4 (Apéndice 1, XPS) que conforme aumenta el contenido de dopante el contenido de niobio disminuye y el de boro

se mantiene constante. Entonces deberíamos de esperar que el valor de la T_c disminuyera conforme aumenta el contenido de dopante. Sin embargo no se observa dicho comportamiento, inclusive para la muestra de $Nb_{0.950}Y_{0.050}B_{2.5}$, se observa la máxima T_c .

En la figura 4.49 se muestra la variación de la relación c/a en función de la cantidad de dopante, a modo de comparación también se presenta la gráfica de T_c en función de x nominal. Es claro que la temperatura crítica en este tipo de compuestos, al igual que en los diboruros de niobio con exceso de boro y los diboruros de niobio dopados con molibdeno, está fuertemente relacionada con el crecimiento del eje c de la celda hexagonal, incrementándose las distancias de enlace B-MT y los ángulos de enlace B-MT-B, lo que eventualmente conlleva al incremento en la temperatura de transición al estado superconductor.

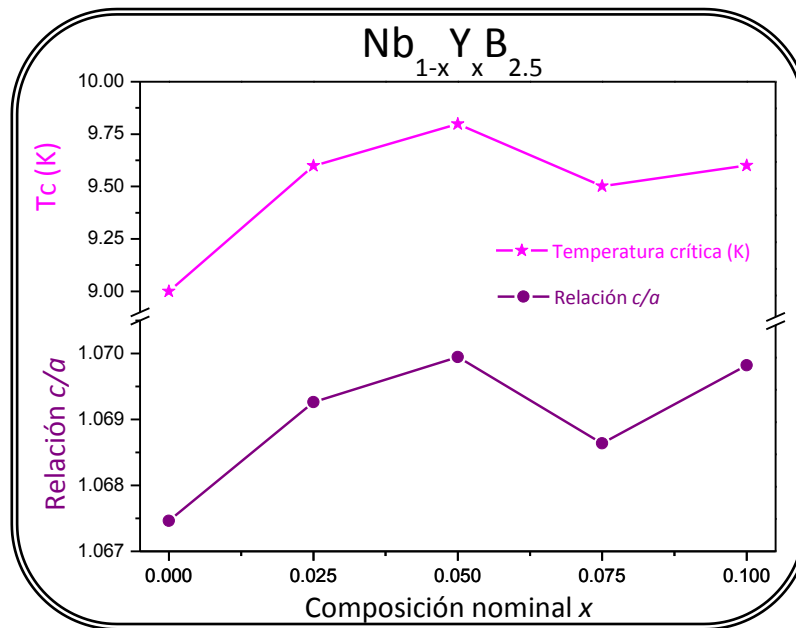


Figura 4.49 Temperatura crítica y relación de los parámetros de red (c/a) en función del contenido de Y para los diboruros del tipo $Nb_{1-x}Y_xB_{2.5}$.

En la figura 4.50 se muestra el comportamiento de la temperatura crítica en función del parámetro c , en la cual podemos ver que existe una correlación entre ambas características de las muestras. Para $x = 0.075$ se tiene la menor T_c y el menor valor de c , asimismo la relación $(B/Nb+Y)_{XPS}$ es la más pequeña, hecho que podría estar causando la disminución del parámetro de red c debido a un menor porcentaje atómico del orbital $1s$ del boro (ver apéndice 1, XPS). Si bien en las demás muestras el contenido de boro es el

mismo, la contribución total de los orbitales Nb 3d e Y 3d es mayor para $x = 0.050$, siendo éste mayor para $x = 0.025$ y 0.050 , lo cual ocasiona que la relación $(B/Nb+Y)_{XPS}$ sea menor.

Por otra parte, para las muestras que tiene el mismo valor de T_c , se observa que a pesar de que tiene diferentes cantidades de dopante, niobio e itrio, la relación $(B/Nb+Y)_{XPS}$ es la misma. En el caso de la muestra con menor T_c ($Nb_{0.925}Y_{0.075}B_{2.5}$), sucede lo mismo que en las muestras con Mo, la relación $(B/Nb+Y)_{XPS}$ es la menor valor de todas las muestras analizadas.

Finalmente en la figura 4.51, a modo de comparación, se muestra la temperatura crítica en función de c para todos los diboruros de niobio sintetizados en este trabajo. Se puede ver la tendencia que existe entre el parámetro de red y la variación de la temperatura crítica de transición al estado superconductor, la cual es: conforme aumenta c aumenta la T_c . Se podría inferir que existe un límite de tamaño para el parámetro de red, $c \approx 3.322$, que se debe sobrepasar con la finalidad de aumentar la temperatura crítica.

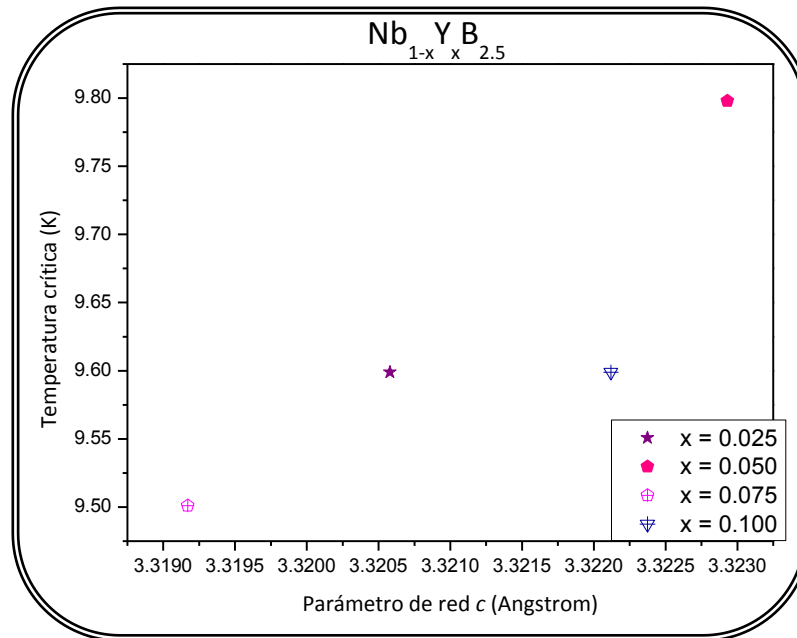


Figura 4.50 Temperatura crítica en función del parámetro de red c para los diboruros de niobio dopados con itrio, del tipo $Nb_{1-x}Y_xB_{2.5}$.

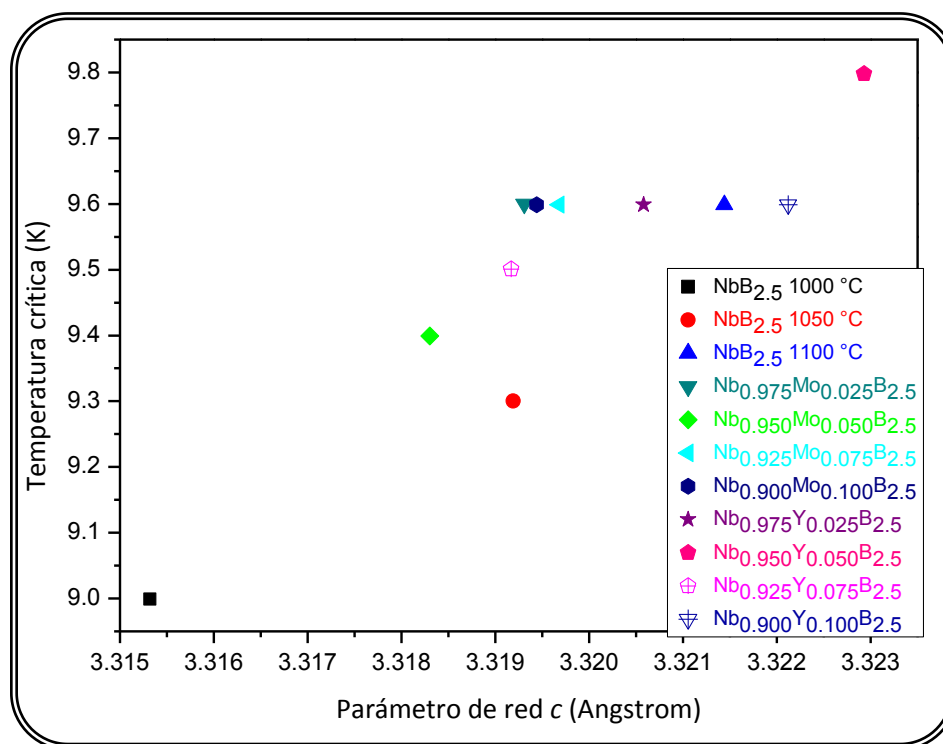


Figura 4.51 Temperatura crítica en función del parámetro de red c de todos los diboruros de niobio sintetizados en este trabajo.

4.3 Referencias

- ¹ Rudy, E.; Benesovsky, F.; Toth, L. Z. *Metallkd.* **1963**, *54* (6), 345-353.
- ² Okada, S.; Atoda, T.; Higashi, I.; Takahashi, Y. *J. Mater. Sci.* **1987**, *22* (8), 2993-2999.
- ³ Ren, Z. A.; Kuroiwa, S.; Tomita, Y.; Akimitsu, J. *Physica C* **2008**, *468* (5), 411-416.
- ⁴ Escamilla, R.; Lovera, O.; Akachi, T.; Durán, A.; Falconi, R.; Morales, F.; Escudero, R. *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, *16*, 5979-5990.
- ⁵ Gasparov, V. A.; Sidorov, N. S.; Zver'kova, I. I.; Kulakov, M. P. *JETP Lett.* **2001**, *73* (10), 532-535.
- ⁶ Lönnberg, B. *J. Less-Common Met.* **1988**, *141* (1), 145-156.
- ⁷ Higashi, I.; Takahashi, Y.; Okada S. *J. Less-Common Met.* **1986**, *123* (1-2), 277-283.
- ⁸ Yamamoto, A.; Takao, C.; Masui, T.; Izumi, M.; Tajima, S. *Physica C* **2002**, *383*, 197-206.
- ⁹ Post, B.; Glaser, F. W.; Moskowitz, D. *Acta Metall.* **1954**, *2* (1), 20-25.
- ¹⁰ Klesnar, H.; Aselage, T. C.; Morosin, B.; Kwei, G. H.; Lawson, A. C. *J. Alloy Compd.* **1996**, *24* (1), 180-186.
- ¹¹ Cooper, S. A.; Corenzwit, E.; Longinotti, L. D.; Matthias, B. T.; Zachariesen, W. H. *P. Natl. Acad. Sci. USA* **1970**, *67* (1), 313-319.
- ¹² Shannon, R. D. *Acta Cryst.* **1976**, *A32*, 751-767.
- ¹³ Baldinozzi, G.; Berar, J. F.; Calvarin, G. *Mater. Sci. Forum* **1998**, *278*, 680-685.
- ¹⁴ MacKenzie, K. J. D.; Gainsford, G. J.; Ryan, M. J. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1996**, *16*, 553-560.
- ¹⁵ Mudgel, M.; Awana, V. P. S.; Kishan, H.; Felner, I.; Alvarez, G. A.; Bhalla, G. L. *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, 07E313-1 – 07E313-3.
- ¹⁶ Yamamoto, A.; Takao, C.; Masui, T.; Izumi, M.; Tajima, S. *Physica C* **2002**, *383*, 197-206.

5

Conclusiones

En este trabajo se reportan estudios sobre los sistemas tipo diboruro $Nb_{1-x}MxB_{2.5}$, ($M = Y, Mo$) y MoB_{2+x} preparados por la técnica de arco eléctrico y reacción en estado sólido a presión atmosférica.

Las conclusiones de este trabajo para los diboruros de molibdeno con exceso de boro son:

1. Se sintetizaron los compuestos MoB_2 con celda hexagonal (P6/mmm, # G. E. 191) y Mo_2B_5 con celda romboedral (R-3m, # G. E. 166), ambos de alta pureza.
2. Todas las muestras con estequiometría MoB_{2+x} en el intervalo $0.5 \leq x \leq 1.0$, presentan una mezcla de fases. En mayor proporción se tienen dos fases con celda hexagonal (P6/mmm, # G. E. 191) con diferentes parámetros de red a y c ; y en menor proporción trazas de la fase romboedral Mo_2B_5 (R-3m, # G. E. 166).
3. De todas las concentraciones nominales estudiadas, la fase con concentración nominal $MoB_{2.5}$, tiene el máximo valor del parámetro c y presenta superconductividad con una temperatura crítica de 3.1 K. Esta fase se presenta en un 34 % del total de las fases observadas.
4. Las muestras con estequiometría MoB_{2+x} , donde $0.6 \leq x \leq 1.0$, muestran un comportamiento tipo paramagnético que se incrementa conforme la fase hexagonal superconductora (parámetro de red $c = 3.19 \text{ \AA}$) disminuye.

Las conclusiones para los diboruros de niobio sintetizados a diferentes temperaturas:

1. Se sintetizó el $\text{NbB}_{2.5}$ con celda hexagonal (P6/mmm, # G. E. 191) de alta pureza mediante la técnica de reacción en estado sólido bajo diferentes temperaturas de síntesis.
2. Los resultados del refinamiento estructural mediante el método de Rietveld del $\text{NbB}_{2.5}$ indican que al aumentar la temperatura de síntesis el parámetro de red a decrece y el parámetro c aumenta. Por otra parte, la relación $(\text{B/Nb})_{\text{Rietveld}}$ disminuye con el aumento de la temperatura de síntesis.
3. Las distancias de enlace B-Nb y el ángulo formado entre B-Nb-B aumentan constantemente con el aumento en el parámetro de red c , y éste con el incremento de la temperatura de síntesis.
4. Las curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para estas muestras presentan el fenómeno de superconductividad. En particular, la muestra sintetizada a 1100 °C se caracteriza por tener el parámetro de red c más grande y la mayor $T_c = 9.59$ K.
5. En base a los resultados anteriores, se puede conjeturar que la temperatura crítica de transición al estado superconductor se encuentra estrechamente relacionada con el tamaño del parámetro c .

Las conclusiones para los compuestos dopados con molibdeno, del tipo $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_{2.5}$, son:

1. Se sintetizó la solución sólida $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_{2.5}$, $0.0 \leq x \leq 0.1$, mediante la técnica de reacción convencional en estado sólido bajo atmósfera de argón, dichos compuestos presentan una celda hexagonal (P6/mmm, # G. E. 191). El límite de solubilidad se alcanza con $x = 0.050$ a 1000 °C. Se observa la formación de la fase romboedral Mo_2B_5 al incrementar el contenido de molibdeno o al aumentar la temperatura de síntesis de 1000 a 1100 °C, o ambas.
2. Los resultados del refinamiento estructural mediante el método de Rietveld muestran que al aumentar la cantidad de molibdeno a partir de $x = 0.050$ el parámetro de red a aumenta y el parámetro c tiende a un valor constante a partir de $x = 0.025$. Por otra

parte, las distancias de enlace B-MT (MT = Nb, Mo) y el ángulo formado entre B-MT-B se mantienen prácticamente constantes con el aumento de dopante.

3. Las curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura muestran, para todo el intervalo de concentraciones nominales estudiadas, la presencia de superconductividad. De estas, las concentraciones nominales $x = 0.025, 0.075$ y 0.100 muestran el mayor crecimiento en el parámetro c con un valor de $T_c = 9.59$ K. Por lo que podemos sugerir que el incremento en la T_c se encuentra fuertemente determinado por el valor del parámetro cristalino c .
4. A partir de resultados de XPS se determinaron los porcentajes atómicos de B, Nb y Mo presentes en las muestras. Las diferencias entre las relaciones $(B/Nb+Mo)_{\text{Rietveld}}$ y $(B/Nb+Mo)_{\text{XPS}}$ son menores al 8 %, siendo las más representativas las determinadas mediante XPS.

Finalmente las conclusiones en lo referente a la sustitución de niobio por itrio en los compuestos $Nb_{1-x}Y_xB_{2.5}$ son:

1. Se sintetizó la solución sólida $Nb_{1-x}Y_xB_{2.5}$, $0.0 \leq x \leq 0.1$, mediante la técnica de reacción convencional en estado sólido bajo atmósfera de argón, dichos compuestos presentan una celda hexagonal (P6/mmm, # G. E. 191). El límite de solubilidad se alcanza con $x = 0.050$ a 1000 °C. Al aumentar la cantidad del dopante e incrementar la temperatura de síntesis se observa la formación de la fase cristalina Y_2O_3 .
2. Los resultados del refinamiento estructural muestran que al aumentar la cantidad de itrio el parámetro de red a no cambia apreciablemente, mientras que el parámetro de red c se incrementa, respecto al compuesto sin dopar. La tendencia de este parámetro c tiende a incrementarse con excepción de la concentración $x = 0.075$. La distancia de enlace B-MT (Mt = Nb, Y) así como el ángulo formado por B-MT-B mantienen la misma tendencia que el parámetro de red c , al aumentar éste se incrementan las distancias interatómicas.
3. Las curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura muestran, para todos los compuestos dopados con itrio, la presencia del fenómeno de superconductividad. La mayor temperatura crítica la presenta el compuesto $Nb_{0.950}Y_{0.050}B_{2.5}$, $T_c = 9.79$ K, que a su vez muestra el mayor parámetro de red c . Una

vez más se puede inferir que el incremento en la T_c se encuentra estrechamente relacionado con el valor del parámetro de red c .

4. A partir de resultados de XPS se determinaron los porcentajes atómicos de B, Nb e Y. La diferencia entre las relaciones $(B/Nb+Y)_{\text{Rietveld}}$ y $(B/Nb+Y)_{\text{XPS}}$ es menor al 15 %, por lo que la discusión de la T_c en función de la relación $(B/Nb+Y)_{\text{XPS}}$ puede considerarse válida. Por otra parte, se observa el valor de la T_c y el cociente de $(B/Nb+Y)_{\text{XPS}}$ crecen en la misma proporción para las concentraciones $x = 0.025, 0.075$ y 0.100 , aparentemente el valor de T_c en estos compuestos no depende del porcentaje atómico de Nb, Y o B, sino de la razón entre ellos, lo cual repercute en el parámetro de red c .

Apéndice 1

A1.1 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X

La espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (XPS^a) es una técnica espectroscópica cuantitativa que proporciona información sobre la superficie y composición química de los materiales, cuyo principio físico es similar al efecto fotoeléctrico; además tiene la capacidad para determinar la composición elemental y los estados de oxidación de los elementos presentes, aunado a que puede ayudar a la cuantificación en la composición. Puede detectar todos los elementos excepto hidrógeno y helio, con una sensibilidad absoluta del 0.01-0.3 % en masa dependiendo del elemento¹.

Las energías de enlace del electrón son sensibles al estado químico de los átomos, lo cual es usado para determinar el estado químico de los átomos. Es debido a esta característica que la técnica XPS también es conocida por el acrónimo ESCA^b. Esta es muy utilizada en el estudio de superficies, debido principalmente a su alta sensibilidad, con una profundidad de sondeo de aproximadamente 1-10 nm², el área a analizar puede ser tan grande como 1

^a Por sus siglas en inglés XPS: X-Ray Photoelectron Spectroscopy.

^b Espectroscopia de electrones para el análisis químico, del inglés: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis.

cm², o tan pequeña como 5 μm². Existen también espectrómetros diseñados especialmente para analizar muestras líquidas o gaseosas, pero los más comunes son para sólidos, debido a que las mediciones se realizan en cámaras de ultra alto vacío (UHV^c), en las que se tienen presiones de 10⁻⁹ mbar (7.5 x10⁻¹⁰ Torr = 9.87x10⁻¹³ atm = 1.45x10⁻¹¹ psi), para evitar la oxidación posterior a la limpieza de la superficie.

XPS utiliza una fuente de rayos X de baja energía, usualmente Al K_α (1486.6 eV) o Mg K_α (1253.6 eV), la cual se hace interactuar con la muestra a analizar. Esta interacción proporciona la excitación y subsecuente emisión de electrones de baja energía que resultan de la fotoionización de átomos, moléculas o iones de la muestra, lo cual se muestra esquemáticamente en la figura A1.1. El fotón con energía $h\nu$, en este caso, excitará a un electrón del nivel 1s con energía de enlace E_b relativa al nivel de Fermi; para remover al electrón del sólido se requerirá de un término adicional, la función trabajo de la muestra $\phi_{muestra}$. Esta energía es ganada cuando el electrón entra en el espectrómetro donde, alternadamente, tiene que superar la función trabajo del espectrómetro ϕ_s .

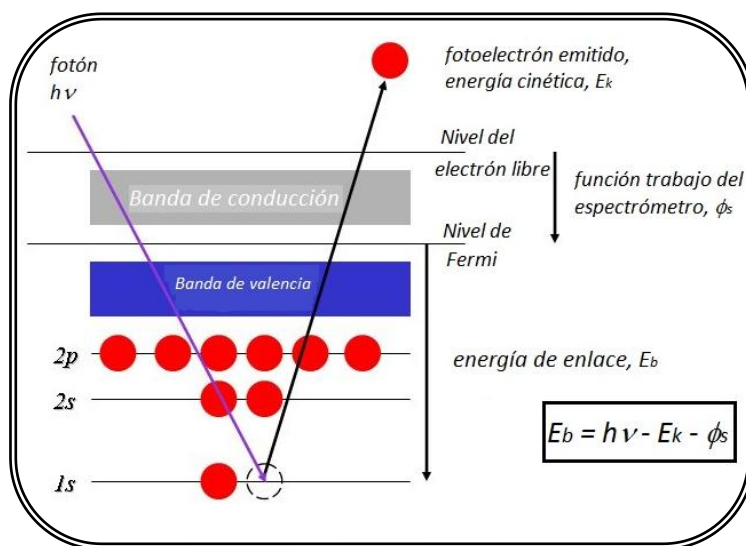


Figura A1.1 Representación esquemática del proceso de emisión de XPS para un átomo modelo.

Los fotoelectrones emitidos tienen energía cinética E_k medida, de acuerdo con:

$$E_k = h\nu - E_b - \phi_s$$

^c Por sus siglas en ingles: Ultra High Vacuum.

Así, la energía de enlace determinada es independiente de la función trabajo de la muestra. En el caso de un aislante, la muestra se puede cargar debido a la emisión de electrones durante el bombardeo de rayos X y la energía medida se encontrará desplazada, lo cual se corrige ajustando con un pico patrón con energía de enlace bien conocida, por ejemplo: carbono 1s con una energía de enlace (E_b) de 285.0 eV.

El espectro de fotoelectrones de rayos X se registra como función de la energía de enlace E_b , o bien, directamente como la energía cinética E_k medida de los electrones fotoexcitados. La energía de enlace de los orbitales se distribuye en una grafica multicanal de acuerdo con el intervalo de la energía de excitación de los fotones, que se observan como picos semi-Gaussianos, lo que da lugar al espectro XPS. Los picos observados de electrones emitidos en el espectro de energía de XPS se relacionan únicamente con las energías de enlace, o energía cinética, de elementos específicos, así, al identificar la mayor cantidad de picos en un espectro, los cuales corresponden a orbitales presentes en los átomos de la muestra, se puede determinar fácilmente los elementos que están presentes. La asignación de los picos en las transiciones de XPS se logra con la ayuda de un manual o con una base de datos que contienen las posiciones de picos.

La información química implícita en el espectro XPS es una característica muy importante en la técnica, para casi todos los elementos la energía de enlace de los fotoelectrones en los picos muestran pequeñas perturbaciones que reflejan el ambiente químico del elemento en consideración.

La interpretación cuantitativa es sencilla si los átomos se encuentran distribuidos homogéneamente con profundidad ya que la intensidad de cada pico de XPS está directamente relacionada con la abundancia de ese elemento en particular. La intensidad del pico usualmente se reporta como el área del pico, la cual es normalizada usando los factores relativos de sensibilidad (RSF^d). Los factores relativos de sensibilidad son función de los parámetros físicos básicos (como las secciones representativas relativas de los diferentes elementos y las longitudes de atenuación del electrón) y de los parámetros instrumentales (como las funciones de transmisión del analizador) del experimento de XPS. El cociente del área de los picos normalizados entre la suma de las áreas de todos los picos normalizados de los elementos detectados en el espectro proporciona un análisis de fracción atómico, el cual multiplicado por 100 indica el porcentaje atómico.

De acuerdo con Seah *et al.*³ para sólidos homogéneos la fracción atómica del elemento A, X_A , está dada por:

^d Por sus siglas en ingles Relative Sensitivity Factors.

$$X_A = \frac{I_{Am} / I_A^{Av}}{\sum_i I_{im} / I_i^{Av}}$$

donde I_{Am} es la intensidad medida del elemento A en la muestra, I_{im} la intensidad del área del pico en la muestra, I_A^{Av} el factor relativo de sensibilidad del elemento A y I_i^{Av} el factor de sensibilidad promedio de la muestra.

Para el análisis de XPS en este trabajo se utilizó un sistema de ultra alto vacío (UHV) de VG-Scientific Microtech Multilab ESCA2000, con un detector analizador CLAM4 MCD (figura A1.2). Se utilizó una fuente de rayos X de Al K_{α} ($h\nu = 1486.6$ eV) a 16 mA de intensidad de corriente del haz, con ánodo polarizado a 11.5 kV. El espectro XPS se obtuvo a 55° respecto de la normal a la superficie con un paso de energía constante (CAE) $E_0 = 50$ eV para obtener la composición elemental y $E_0 = 20$ eV para espectros de alta resolución. Se eliminó la superficie pasiva de las muestras erosionando con iones de Ar con 4 kV de energía durante 20 min, con corriente de haz $3.6 \mu\text{A}$ en 18 mm^2 . La presión se mantuvo, durante la medición en 10^{-9} mbar. La posición en energía se calibró con el orbital de Ag $3d^{5/2}$ en la posición de 367.3 eV, con una resolución (FWHM, ancho total en el medio máximo^e) de 1.10 eV y C 1s en 285.00 eV. Los factores relativos de sensibilidad reportados por Scofield se corrigieron por una función de transmisión del analizador⁴ y con los materiales de referencia: B_2O_3 , NbO_2 , Nb_2O_5 y Y_2O_3 . El espectro XPS fue ajustado con el programa computacional Spectral Data Processor, SDP v 4.1.



Figura A1.2 Espectrómetro de fotoelectrones de rayos X con el que cuenta el Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

^e Por sus siglas en inglés: Full Width at Half Maximum.

A1.2 Diboruros de niobio dopados con molibdeno, $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_{2.5}$

La figura A1.3 muestra los espectros XPS obtenidos para los compuestos $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_{2.5}$ con composiciones nominales $x = 0.025, 0.050$ y 0.075 ; la muestra con composición nominal $x = 0.100$ no se analizó debido a problemas técnicos. La figura muestra los orbitales correspondientes a la energía de enlace de niobio, molibdeno, boro y oxígeno. Es importante recalcar que las muestras presentan el orbital 1s del oxígeno, debido a que como es una técnica para análisis de superficie, ésta se oxida y forma óxidos de boro, niobio y molibdeno, los cuales posteriormente serán considerados para la determinación de composición a través de la deconvolución de los espectros de alta resolución.

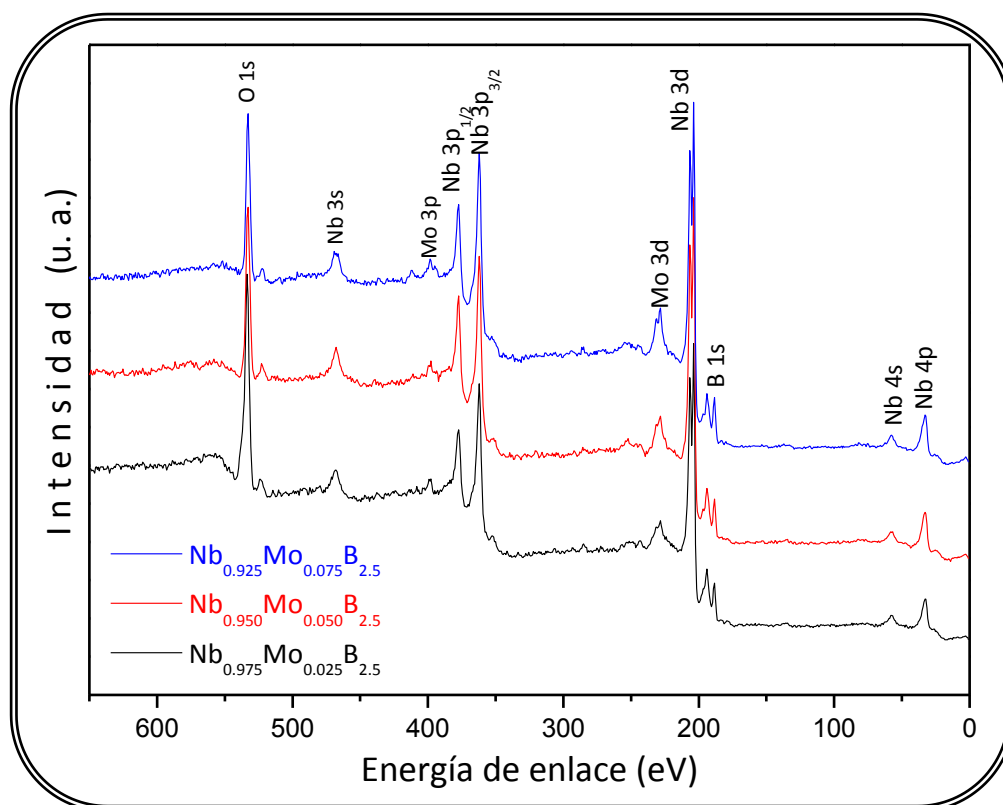


Figura A1.3 Espectros XPS de las muestras $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_{2.5}$.

La figura A1.4 muestra el espectro XPS de alta resolución con las contribuciones de los orbitales Mo 3d, Nb 3d y B 1s. Como se puede observar los orbitales Mo 3d y Nb 3d son dobletes que se asocian al desdoblamiento espín órbita; mientras que el orbital de boro es un solo “pico”. Por otra parte, en la figura también es evidente que al aumentar la cantidad de molibdeno en las muestras la intensidad de los orbitales 3d del molibdeno se incrementan.

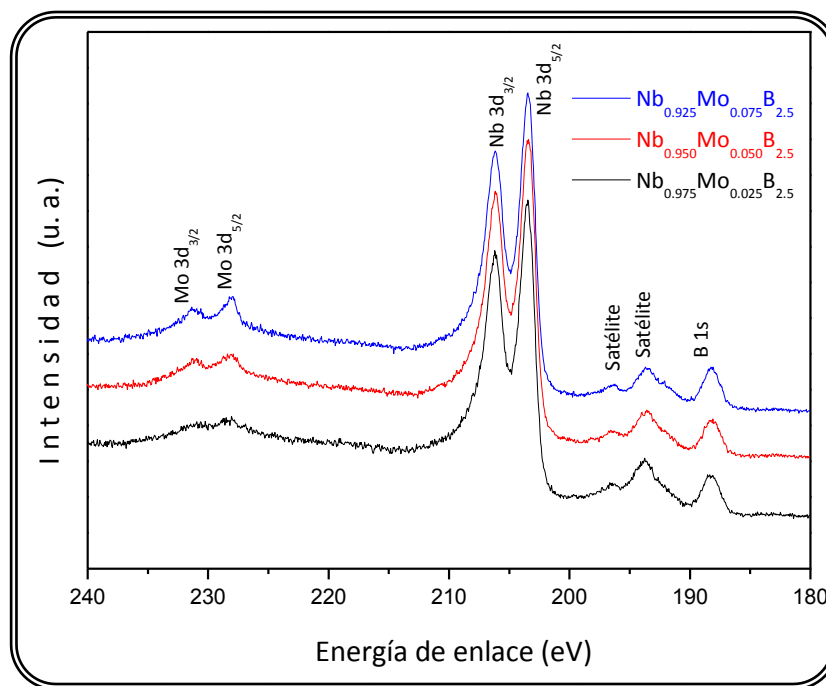


Figura A1.4 Espectros de alta resolución de las muestras $Nb_{1-x}Mo_xB_{2.5}$.

Para determinar la composición de cada muestra en la deconvolución de los espectros de alta resolución se utilizaron los factores relativos de sensibilidad (RFS) asociados a los orbitales Mo 3d, Nb 3d y B 1s (ver tabla A1.1).

Tabla A1.1 Factores relativos de sensibilidad de los compuestos $Nb_{1-x}Mo_xB_{2.5}$.

Orbitales	Factor relativo de sensibilidad (RSF)
B 1s	0.34
Nb 3d	8.98
Mo 3d	3.32
O 1s	2.93

Tomando en cuenta estos factores y el área bajo la curva para cada orbital se logra determinar la composición en cada muestra. En la figura A1.5 se muestra la deconvolución del espectro XPS de los orbitales Mo 3d_{3/2}, Mo 3d_{5/2}, Nb 3d_{3/2}, Nb 3d_{5/2} y B 1s, para la muestra Nb_{0.925}Mo_{0.075}B_{2.5}.

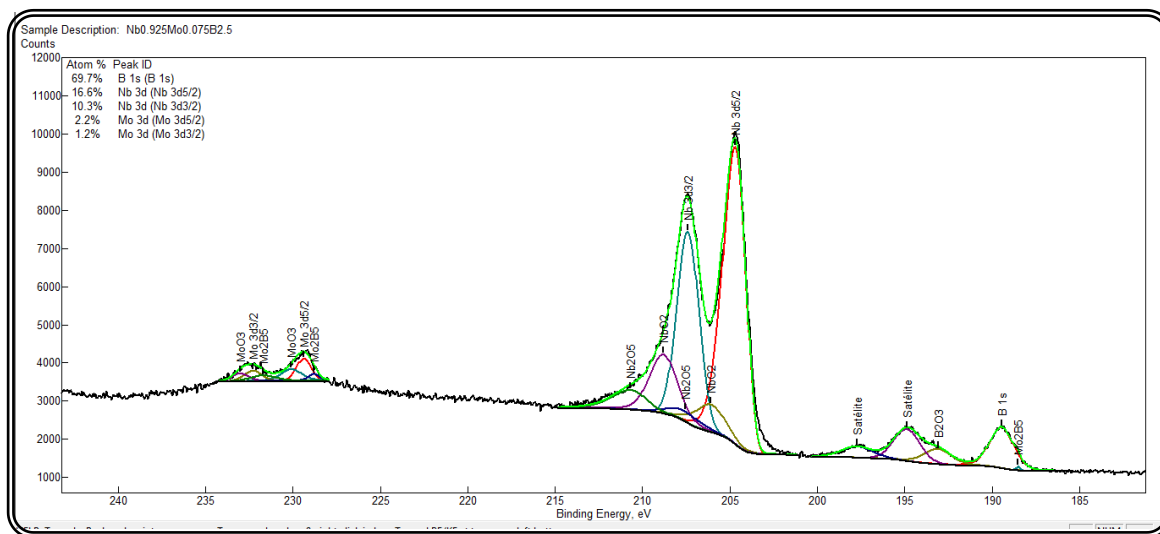


Figura A1.5 Espectro de deconvolución de los orbitales Nb 3d, Mo 3d y B1s de la muestra Nb_{0.925}Mo_{0.075}B_{2.5}.

Los resultados obtenidos del análisis de deconvolución de los orbitales de los compuestos del tipo Nb_{1-x}Mo_xB_{2.5} se muestran en la tabla A1.2. Se hace hincapié que en el proceso de deconvolución también existen contribuciones de los óxidos: NbO₂, Nb₂O₅, MoO₃ y B₂O₃, los cuales no son observados en los patrones de difracción de rayos X.

Tabla A1.2 Fracción atómica y posición energética de cada orbital en las muestras del tipo Nb_{1-x}Mo_xB_{2.5}.

Composición nominal	Nb 3d (% at) ± 3 %	Nb 3d _{5/2} (eV) ± 5 %	Mo 3d (% at) ± 3 %	Mo 3d _{5/2} (eV) ± 5 %	B 1s (% at) ± 3 %	B 1s (eV) ± 5 %	Relación (B/Nb+Mo) _{XPS} ± 12 %	T _c (K) ± 0.05
Nb _{0.975} Mo _{0.025} B _{2.5}	28.3	204.61	1.3	229.38	70.3	189.44	2.375	9.60
Nb _{0.950} Mo _{0.050} B _{2.5}	28.4	204.65	2.3	229.34	69.3	189.48	2.257	9.39
Nb _{0.925} Mo _{0.075} B _{2.5}	26.9	204.70	3.4	229.30	69.7	189.45	2.300	9.59

Como puede observarse en la tabla A1.2 y figura A1.4 el porcentaje atómico de molibdeno aumenta conforme aumenta la cantidad de dopante. En lo referente al porcentaje atómico de Nb, éste teóricamente debería disminuir conforme aumenta la cantidad de dopante; sin embargo, para $x = 0.025$ y 0.050 permanece constante, en comparación la cantidad de boro disminuye de $x = 0.025$ y 0.050 , por lo tanto la relación $(B/Nb+Mo)_{XPS}$ disminuye de $x = 0.025$ y 0.050 . Para $x = 0.075$ el contenido de niobio respecto al contenido en $x = 0.050$ disminuye y el contenido de boro se incrementa, lo que induce que el valor $(B/Nb+Mo)_{XPS}$ sea más grande que el obtenido en $x = 0.050$. Como puede observarse, la tendencia en la tabla A1.2 es solo entre $x = 0.025$ y 0.050 , el valor de $x = 0.075$ aparentemente se encontraría entre estas dos concentraciones.

Por otra parte, la energía de enlace (eV) para los orbitales Nb $3d_{5/2}$, Mo $3d_{5/2}$ y B $1s$ para $x = 0.025$ y 0.050 no cambia dentro del error de incertidumbre (5 %), esto nos indica que no se tienen desplazamientos químicos, como sucede en algunos diboruros de metales de transición⁵. De acuerdo con Escamilla y Huerta⁶ en los compuestos tipo NbB_{2+x} , la energía de enlace del orbital Nb $3d_{5/2}$ es ~ 203.44 eV y del orbital B $1s$ es ~ 188.17 eV; de la tabla A1.2 se observa que las energías de enlace para los orbitales Nb $3d_{5/2}$ y B $1s$ son ~ 204.65 eV y ~ 189.46 eV, respectivamente. Por lo que al sustituir Mo en los sitios de Nb se induce un corrimiento en la energía de enlace de este material (~ 1.2 eV). Este corrimiento químico en algunos casos es asociado a mecanismos de transferencia de carga, como sucede en el MgB_2 .

A1.3 Diboruros de niobio dopados con itrio, $Nb_{1-x}Y_xB_{2.5}$

Para las muestras del tipo $Nb_{1-x}Y_xB_{2.5}$ se presentan los espectros de XPS en la figura A1.6, que corresponden a las diferentes estequiometrías trabajadas: $x = 0.025$, 0.050 , 0.075 y 0.100 . Se muestran los orbitales que correspondientes a los diferentes elementos en la muestra. Al igual que en los espectros anteriores, se tiene la presencia del orbital de oxígeno $1s$, debido a la oxidación de la superficie de la muestra, teniéndose la presencia de los óxidos: Nb_2O_5 , NbO_2 , B_2O_3 e Y_2O_3 .

En la figura A1.7 se presenta el espectro de alta resolución de las muestras dopadas con itrio, podemos ver que al aumentar la concentración nominal de itrio la intensidad del

orbital correspondiente va en aumento, hecho que se corroborará más adelante mediante la deconvolución de los orbitales involucrados.

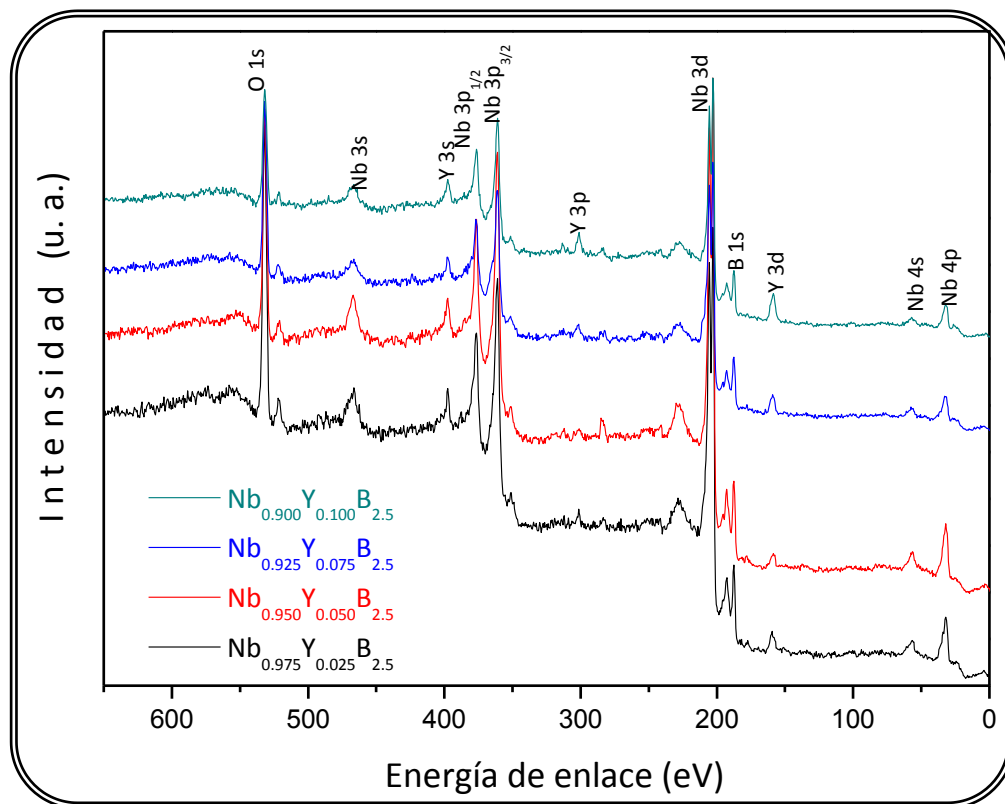


Figura A1.6 Espectros XPS de las muestras $Nb_{1-x}Y_xB_{2.5}$.

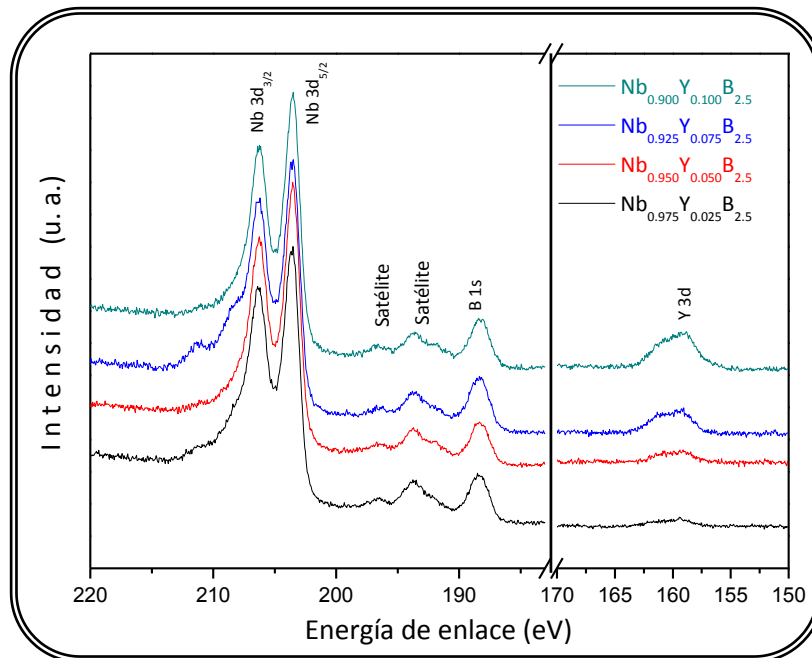


Figura A1.7 Espectros de alta resolución de las muestras $Nb_{1-x}Y_xB_{2.5}$.

Con la finalidad de determinar la composición de las muestras, la composición atómica se calculó utilizando los espectros de alta resolución y los factores relativos de sensibilidad para cada orbital, los cuales se muestran en la tabla A1.3.

Tabla A1.3 Factores relativos de sensibilidad de los compuestos Nb_{1-x}Y_xB_{2.5}.

Orbitales	Factor relativo de sensibilidad (RSF)
B 1s	0.34
Nb 3d	8.98
Y 3d	4.40
O 1s	2.93

El análisis de deconvolución de los espectros de alta resolución para la muestra Nb_{0.900}Y_{0.100}B_{2.5} se muestran en las figuras A1.8 y A1.9, para los orbitales Nb 3d, B1s y para el orbital Y 3d, respectivamente. En la figura A1.8 el espectro de deconvolución en la zona del boro presenta unas crestas con energías de enlace de 191.95 eV, 193.78 y 196.55 eV, la primera corresponde a B₂O₃, mientras que las otras dos se encuentran asociadas a los satélites de niobio debidos a la fuente de rayos X (Al K_α) utilizada. Los resultados de este análisis para todas las muestras se presentan en la tabla A1.4.

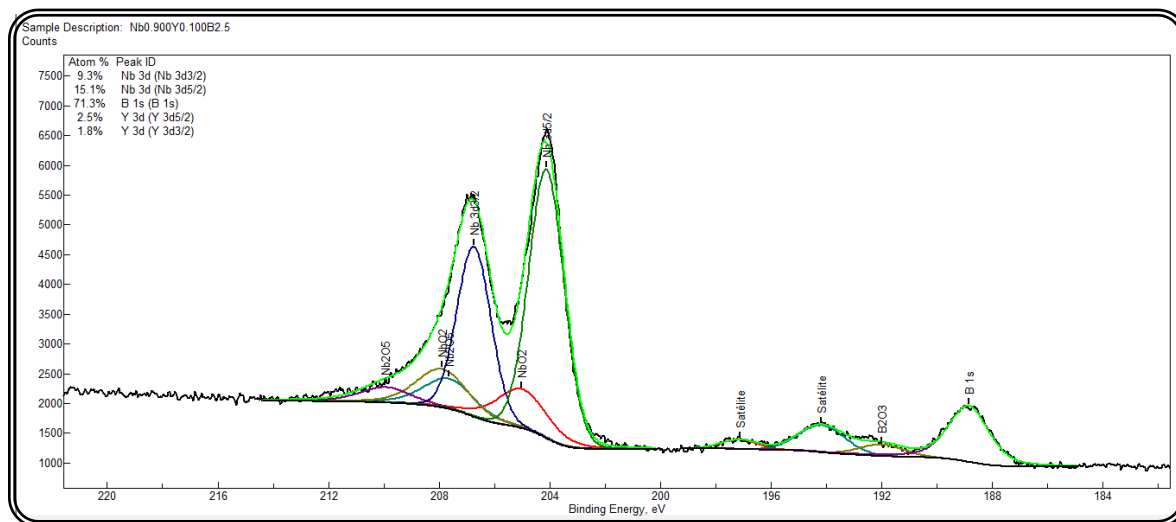


Figura A1.8 Espectro de deconvolución de los orbitales Nb 3d y B1s de la muestra Nb_{0.900}Y_{0.100}B_{2.5}.

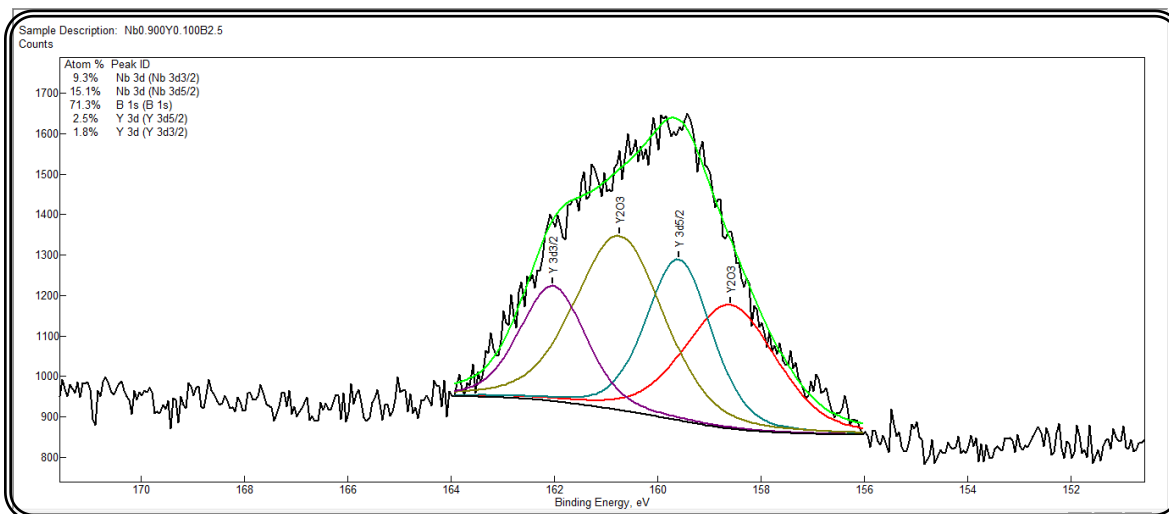


Figura A1.9 Espectro de deconvolución del orbital Y 3d de la muestra Nb_{0.900}Y_{0.100}B_{2.5}.

Tabla A1.4 Fracción atómica y posición energética para cada orbital en las muestras del tipo Nb_{1-x}Y_xB_{2.5}.

Composición nominal	Nb 3d (% at) ± 3 %	Nb 3d _{5/2} (eV) ± 5 %	Y 3d (% at) ± 3 %	Y 3d _{5/2} (eV) ± 5 %	B 1s (% at) ± 3 %	B 1s (eV) ± 5 %	Relación (B/Nb+Y) _{XPS} ± 12 %	Tc (K) ± 0.05
Nb _{0.975} Y _{0.025} B _{2.5}	27.7	203.58	1.0	159.54	71.3	188.36	2.484	9.59
Nb _{0.950} Y _{0.050} B _{2.5}	27.5	203.47	1.3	159.64	71.3	188.28	2.476	9.79
Nb _{0.925} Y _{0.075} B _{2.5}	27.3	203.52	2.0	159.57	70.7	188.37	2.413	9.50
Nb _{0.900} Y _{0.100} B _{2.5}	24.4	204.12	4.3	159.60	71.3	188.86	2.484	9.59

De acuerdo con los espectros de deconvolución para las muestras dopadas con itrio se puede ver que el porcentaje atómico de niobio disminuye conforme al porcentaje atómico de itrio aumenta. Cabe resaltar que la composición de B 1s en las diferentes muestras prácticamente no varía, a excepción de la composición Nb_{0.925}Y_{0.075}B_{2.5} y el contenido de niobio disminuye de x = 0.025 a 0.100. Por lo tanto la relación (B/Nb+Y)_{XPS} disminuye de 2.484 a 2.413, posteriormente para x = 0.100 aumenta otra vez. Los valores de la relación son muy similares a la composición nominal trabajada en la síntesis de las muestras.

Como puede observarse, el valor de la Tc y el cociente de (B/Nb+Y)_{XPS}, crecen en la misma proporción para tres de las muestras, aparentemente el valor de Tc no depende del

porcentaje atómico de Nb, Y o B, sino de la razón entre ellos, lo cual repercute en el parámetro de red c .

Comparando, una vez más, con los resultados reportados por Escamilla y Huerta⁶, se observa que los valores de las posiciones energéticas (tabla A1.4) son similares, a diferencia de los reportados en este apéndice para las muestras dopadas con molibdeno.

A1.4 Referencias

- ¹ Tougaard, S. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Encyclopedia of Analytical Science*, Academic Press, 2nd. Edition, 2005, p. 446-456.
- ² Powell, C. J.; Seah, M. P. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1990**, *8* (2), 735-763.
- ³ Seah, M. P.; Gilmore, I. S.; Spencer, S. J. *J. Electron Spectrosc.* **2001**, *120*, 93-111.
- ⁴ Scofield, J. H. *J. Electron Spectrosc.* **1976**, *8* (2), 129-137.
- ⁵ Vajeeston, P.; Ravindran, P.; Ravi, C.; Asokamani, R. *Phys. Rev B* **2001**, *63*, 0455115-0455115-12.
- ⁶ Escamilla, R.; Huerta, L. *Supercond. Sci. Tech.* **2006**, *19*, 623-628.

Apéndice 2

A2.1 Fichas de la base de datos ICSD

A lo largo de este trabajo se han mostrado barras indicadoras de las reflexiones que muestran los compuestos de referencia de la base de datos ICSD^f. En este apéndice se muestran las fichas correspondientes a dichas barras, obtenidas del FIZ/NIST V 1.4.1.

Las fichas se muestran en el mismo orden con el que aparecen a lo largo del capítulo 4 (Resultados y discusión) en los distintos difractogramas.

^f Por sus siglas en inglés ICSD: Inorganic Crystal Structure Database.

Tabla A2.1 Ficha ICSD # 04-4450 correspondiente al MoB₂.

Código de colección	44450							
Fecha de registro	2000/12/16							
Nombre químico	Diboruro de molibdeno							
Estructura	Mo B2							
Densidad (calc.)	7.99							
Título	Untersuchung der Dreistoffsysteme der Va- und Via-Metalle mit Bor und Kohlenstoff							
Autor (es)	Rudy, E.; Benesovsky, F.; Toth, L.							
Referencia	Zeitschrift fuer Metallkunde (1963), 54, 345-353 Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers (1952), 194, 983-987 Monatshefte fuer Chemie (-108,1977) (1960), 91, 608-615							
Celda unitaria	3.039 3.039 3.055 90. 90. 120.							
Volumen	24.43							
Z	1							
Grupo Espacial	P 6/m m m							
Número de Grupo Espacial	191							
Sistema cristalino	hexagonal							
Pearson	hP3							
Wyckoff	d a							
Comentarios	Cell from 2 nd reference: 3.06, 3.10 Cell from 3 rd reference: 3.041, 3.066 The structure has been assigned a PDF number: 6-682 Structure type : AlB2 X-ray diffraction (powder) No R value given in the paper. At least one temperature factor missing in the paper.							
Átomo	#	OX	Sitio	x	y	z	SOF	H
Mo	1	+0	1 a	0	0	0	1.	0
B	1	+0	2 d	0.3333	0.6667	0.5	1.	0

Tabla A2.2 Ficha ICSD # 04-4451 correspondiente al Mo₂B₅.

Código de colección	44451							
Fecha de registro	2000/12/16							
Nombre químico	Diboruro de molibdeno							
Estructura	Mo B2							
Densidad (calc.)	7.1							
Título	Preparation of single crystals of Mo B2 by the aluminium-flux technique and some of their properties							
Autor (es)	Okada, S.; Atoda, T.; Higashi, I.; Takahashi, Y.							
Referencia	Journal of Materials Science (1987), 22, 2993-2999							
Celda unitaria	3.0136(6) 3.0136 20.961(4) 90. 90. 120.							
Volumen	164.86							
Z	6							
Grupo Espacial	R -3 m H							
Número de Grupo Espacial	166							
Sistema cristalino	Trigonal/romboedral							
Pearson	hR6							
Wyckoff	c3							
Valor R	0.028							
Comentarios	PDF 38-1460 (Mo ₂ B ₅) The structure has been assigned a PDF number: 38-1460 At least one temperature factor missing in the paper.							
Átomo	#	OX	Sitio	x	y	z	SOF	H
Mo	1	+0	6 c	0	0	0.075571	1.	0
B	1	+0	6 c	0	0	0.3323	1.	0
B	2	+0	6 c	0	0	0.1819	1.	0

Tabla A2.3 Ficha ICSD # 08-1806 correspondiente al MoB₂.

Código de colección	81806								
Fecha de registro	1997/11/10								
Nombre químico	Boruro de molibdeno (2/1)								
Estructura	Mo B2								
Densidad (calc.)	7.87								
Título	The diboride compounds of molybdenum: Mo B _{2-x} and Mo ₂ B _{5-y}								
Autor (es)	Klesnar, H.; Aselage, T. L.; Morosin, B.; Kwei, G. H.; Lawson, A. C. Jr.								
Referencia	Journal of Alloys Compd. (1996), 241, 180-186								
Celda unitaria	3.0049(5) 3.0049(5) 3.1728(8) 90. 90. 120.								
Volumen	24.81								
Z	1								
Grupo Espacial	P 6/m m m								
Número de Grupo Espacial	191								
Sistema cristalino	hexagonal								
Pearson	hP3								
Wyckoff	d a								
Valor R	0.052								
Comentarios	Minor phase (3.2%) in three-phase sample Neutron diffraction (powder) Rietveld profile refinement applied Structure type : AlB ₂								
Átomo	#	OX	Sitio	x	y	z	SOF	H	ITF (U)
Mo	1	+0	1 a	0	0	0	1.	0	0.02
B	1	+0	2 d	0.3333	0.6667	0.5	1.	0	0.2

Tabla A2.4 Ficha ICSD # 04-4457 correspondiente al NbB₂.

Código de colección	44457							
Fecha de registro	2000/12/16							
Nombre químico	Boruro de niobio (2/1)							
Estructura	Nb B2							
Densidad (calc.)	6.87							
Título	Preparation of Nb B2, Ta B and Ta B2 single crystals using molten aluminum flux							
Autor (es)	Okada, S.; Atoda, T.; Takahashi, Y.							
Referencia	Nippon Kagaku Kaishi (= J.Chem.Soc.Japan) (1947-) (1985), 1985(8), 1535-1542 Journal of the Less-Common Metals (1988), 141, 145-156 Acta Chemica Scandinavica (1-27,1973-42,1988) (1949), 3, 603-615							
Celda unitaria	3.102(1) 3.102 3.321(2) 90. 90. 120.							
Volumen	27.67							
Z	1							
Grupo Espacial	P 6/m m m							
Número de Grupo Espacial	191							
Sistema cristalino	hexagonal							
Pearson	hP3							
Wyckoff	d a							
Comentarios	Cell from 2nd reference: 3.1100, 3.2675 at 300 K, thermal expansion given Cells from 3rd reference: 3.099, 3.224 (64 at% B), 3.078, 3.265 (66.7 at% B), 3.057, 3.291 (72 at% B) The structure has been assigned a PDF number: 35-742 Structure type : AlB2 No R value given in the paper. At least one temperature factor missing in the paper.							
Átomo	#	OX	Sitio	x	y	z	SOF	H
Nb	1	+0	1 a	0	0	0	1.	0
B	1	+0	2 d	0.3333	0.6667	0.5	1.	0

Tabla A2.5 Ficha ICSD # 03-0421 correspondiente al NbB₂.

Código de colección	30421							
Fecha de registro	1980/01/01							
Nombre químico	Boruro de niobio (2/1)							
Estructura	Nb B2							
Densidad (calc.)	6.97							
Título	Transition metal diborides							
Autor (es)	Post, B.; Glaser, F. W.; Moskowitz, D.							
Referencia	Acta Metallurgica (1954), 2, 20-25 Zhurnal Prikladnoi Khimii (1954), 27, 1115-1120 Acta Chemica Scandinavica (1-27,1973-42,1988) (1950), 47, 160-160							
Celda unitaria	3.09 3.09 3.3 90. 90. 120.							
Volumen	27.29							
Z	1							
Grupo Espacial	P 6/m m m							
Número de Grupo Espacial	191							
Sistema cristalino	hexagonal							
Pearson	hP3							
Wyckoff	d a							
Comentarios	Cell from 2nd reference: 3.086, 3.311, from 3rd ref.: 3.089, 3.303 The structure has been assigned a PDF number: 35-742 Structure type : AIB2 Calculated density unusual but tolerable. No R value given in the paper. At least one temperature factor missing in the paper.							
Átomo	#	OX	Sitio	x	y	z	SOF	H
Nb	1	+0	1 a	0	0	0	1.	0
B	1	+0	2 d	0.3333	0.6667	0.5	1.	0

Tabla A2.6 Ficha ICSD # 08-1808 correspondiente al Mo₂B₅.

Código de colección	81808								
Fecha de registro	1999/11/30								
Nombre químico	Boruro de molibdeno (2/4.03)								
Estructura	Mo ₂ B ₄ .027								
Densidad (calc.)	7.13								
Título	The diboride compounds of molybdenum: Mo B _{2-x} and Mo ₂ B _{5-y}								
Autor (es)	Klesnar, H.; Aselage, T. L.; Morosin, B.; Kwei, G. H.; Lawson, A. C. Jr.								
Referencia	Journal of Alloys Compd. (1996), 241, 180-186								
Celda unitaria	3.0116(2) 3.0116(2) 20.937(2) 90. 90. 120.								
Volumen	164.45								
Z	3								
Grupo Espacial	R -3 m H								
Número de Grupo Espacial	166								
Sistema cristalino	Trigonal / romboedral								
Pearson	hR6								
Wyckoff	c3 b								
Valor R	0.06								
Comentarios	<p>Total SOF on at least one site differs from unity (SOF < 0.997 resp. SOF > 1.003)</p> <p>Neutron diffraction (powder)</p> <p>Rietveld profile refinement applied</p> <p>At least one temperature factor is implausible or meaningless but agrees with the value given in the paper.</p>								
Átomo	#	OX	Sitio	x	y	z	SOF	H	ITF (U)
Mo	1	+0	6 c	0	0	0.0758 (2)	1.	0	-0.01 (2)
B	1	+0	6 c	0	0	0.3322 (1)	1.	0	0.20 (3)
B	2	+0	6 c	0	0	0.1818 (1)	1.	0	0.20 (3)
B	3	+0	3 b	0	0	0.5	0.027(8)	0	0.20 (3)

Tabla A2.7 Ficha ICSD # 08-6813 correspondiente al Y_2O_3 .

Código de colección	86813								
Fecha de registro	2000/07/15								
Nombre químico	Óxido de itrio								
Estructura	Y2 O3								
Densidad (calc.)	5.03								
Título	Rietveld refinement of two-phase Zr-doped Y2 O3								
Autor (es)	Baldinozzi, G.; Berar, J. -F.; Calvarin, G.								
Referencia	Materials Science Forum (1998), 278, 680-685								
Celda unitaria	10.6056(3) 10.6056(3) 10.6056(3) 90. 90. 90.								
Volumen	1192.9								
Z	16								
Grupo Espacial	I a -3								
Número de Grupo Espacial	206								
Sistema cristalino	Cúbico								
Pearson	cI80								
Wyckoff	e d b								
Valor R	0.011								
Comentarios	Rietveld profile refinement applied Temperature in Kelvin: 294 Structure type : Mn2O3 X-ray diffraction (powder)								
Átomo	#	OX	Sitio	x	y	z	SOF	H	ITF (B)
Y	1	+3	24 d	0.96742 (5)	0	0.25	1.	0	0.43 (2)
Y	2	+3	8 b	0.25	0.25	0.25	1.	0	0.44 (2)
O	1	-2	48 e	0.39072 (7)	0.15190 (7)	0.38016 (6)	1.	0	0.48 (1)