



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

**“EFECTO SOBRE LAS PROPIEDADES SUPERCONDUCTORAS DE LA  
SUBSTITUCIÓN  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{M}_x\text{C}$ , CON  $\text{M} = (\text{Pd}, \text{Rh})$ , EN EL COMPUESTO  
SUPERCONDUCTOR NO CENTROSIMÉTRICO  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ ”**

**TESIS**

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

**PRESENTA**

ING. FÍSICO OSCAR OLICÓN HERNÁNDEZ

**TUTOR**

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

**COMITÉ TUTOR**

DR. RAÚL ESCAMILLA GUERRERO  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES-UNAM

DR. LAURO BUCIO GALINDO  
INSTITUTO DE FÍSICA-UNAM

MÉXICO D. F., JULIO 2014



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.

**Efecto sobre las propiedades superconductoras de la  
substitución  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{M}_x\text{C}$ , con  $\text{M} = (\text{Pd}, \text{Rh})$ , en el  
superconductor no centrosimétrico  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$**

por

Oscar Olicón Hernández

Ing. Físico, Universidad Autónoma Metropolitana

Tesis presentada para obtener el grado de

Maestro en Ciencia e Ingeniería de Materiales

en el

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

México, D. F.. Julio, 2014

*Para mi familia y Amaranta, con cariño.*

# Agradecimientos

Quiero empezar por agradecer a mis padres, ya que sin su apoyo no estaría logrando esto. Agradezco a mi hermana a quien admiro y respeto.

Especial agradecimiento al Dr. Francisco Morales, por guiarme a través de este tiempo, por su paciencia, así como por transmitirme su experiencia y sus conocimientos.

Al Dr. Raúl Escamilla, por su apoyo y por esas buenas tazas de café acompañadas de charlas amenas en el laboratorio, así como por los comentarios acerca de la tesis y su orientación para la realización de los refinamientos Rietveld.

Al Dr. Lauro Bucio por sus comentarios acerca del trabajo realizado, que ayudaron a enriquecerlo.

Al Dr. Roberto Escudero, por permitir el uso de los equipos de su laboratorio.

A los miembros del jurado, el Dr. Miguel Castro, la Dra. Andrea Aburto, el Dr. Luis Antonio Pérez y al Dr. Pablo de la Mora, por la revisión de la tesis y sus comentarios que ayudaron a enriquecerla.

A mis amigos del instituto, por hacerme pasar tantos ratos amenos a su lado.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, por permitirme el uso de sus instalaciones y darme un espacio para el desarrollo de mis actividades académicas.

Al CONACYT, por otorgarme una beca para la realización de mis estudios.

Por último, quiero agradecer a una persona especial en mi vida, por su apoyo en momentos difíciles, por hacerme pasar ratos agradables a su lado y sobre todo por estar siempre que la necesito, gracias Ami TAM.

**Efecto sobre las propiedades superconductoras de la  
substitución  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{M}_x\text{C}$ , con  $\text{M} = (\text{Pd}, \text{Rh})$ , en el  
superconductor no centrosimétrico  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$**

por

Oscar Olicón Hernández

## Resumen

En esta tesis se presenta el estudio del efecto de la substitución del Al por Pd y Rh, sobre las propiedades superconductoras del compuesto  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ . El compuesto  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  presenta una temperatura crítica ( $T_C$ ) de 9.2 K y es clasificado como un superconductor tipo II con un campo crítico superior,  $\mu_0 H_{C2}$ , de 15.7 T. La estructura cristalina del  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  esta distribuida de acuerdo al grupo espacial  $P4_132$ , sin la presencia de un centro de inversión.

Las muestras correspondientes a los sistemas  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$  y  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$  con cantidades nominales  $x=0.000, 0.025, 0.050, 0.075$  y  $0.100$  de Pd y Rh respectivamente, se sintetizaron por medio de la técnica de fundición por arco.

La caracterización estructural de las muestras se realizó empleando difracción de rayos X por el método de polvos. La obtención de los parámetros cristalográficos se llevó a cabo mediante un refinamiento estructural por el método de Rietveld.

Las propiedades físicas de los dos sistemas se estudiaron mediante mediciones de magnetización, resistencia y calor específico ( $C_P$ ) en función de la temperatura. Las medidas de resistencia eléctrica también se hicieron aplicando un campo magnético con el fin de determinar el campo crítico superior ( $\mu_0 H_{C2}$ ).

Los resultados del análisis estructural muestran que las substituciones producen un incremento del parámetro de la red, aumentando conforme se incrementa la cantidad nominal de Pd y Rh. La primera característica del estado superconductor que se evaluó fue la temperatura crítica de transición al estado superconductor ( $T_C$ ). Las tres propiedades físicas estudiadas indican que la  $T_C$  disminuye con el contenido de substituyente en ambos sistemas. De las medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura y de campo magnético se determinó  $\mu_0 H_{C2}$  en función de la temperatura, también se determinó a  $T = 0$  K mediante los modelos de Ginzbur-Landau y de Werthamer-Helfand-Hohenberg. De estos resultados se observó que para el caso en que se substituyo el Al con Pd,  $\mu_0 H_{C2}$  tiende a disminuir al incrementar el contenido de Pd. En el caso en que el substituyente fue Rh,  $\mu_0 H_{C2}$  se incrementa. Las medidas de  $C_P(T)$  permitieron determinar la constante de Sommerfeld y la temperatura de Debye en la aproximación de temperaturas bajas. El análisis de la contribución electrónica al calor específico, cuando el material se encuentra

en el estado superconductor, muestra que su dependencia en temperatura cumple con una ley de potencias. Esta dependencia indica que los sistemas estudiados son superconductores no convencionales y que la brecha superconductora presenta nodos o líneas de nodos. De manera indirecta se determinó la constante de acoplamiento electrón-fonón, los valores obtenidos permiten clasificar que esta interacción es intermedia.

# Índice general

|  |           |
|--|-----------|
| Lista de figuras . . . . .   | IX        |
| Lista de tablas . . . . .  | XV        |
| <b>Introducción</b>  | <b>1</b>  |
| <b>1. Aspectos teóricos</b>  | <b>4</b>  |
| 1.1. Difracción de rayos X . . . . .                               | 4         |
| 1.1.1. Refinamiento Rietveld . . . . .                             | 5         |
| 1.2. Calor específico . . . . .                                    | 7         |
| 1.3. Superconductividad . . . . .                                  | 12        |
| 1.4. Propiedades magnéticas . . . . .                              | 18        |
| <b>2. El compuesto <math>\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}</math></b> | <b>24</b> |
| 2.1. Estructura cristalina . . . . .                               | 25        |
| 2.2. Propiedades físicas . . . . .                                 | 26        |
| <b>3. Métodos experimentales</b>                                   | <b>30</b> |
| 3.1. Síntesis de las muestras . . . . .                            | 30        |
| 3.2. Caracterización de las muestras . . . . .                     | 32        |
| 3.2.1. Caracterización estructural . . . . .                       | 32        |
| 3.2.2. Caracterización magnética . . . . .                         | 32        |
| 3.2.3. Caracterización eléctrica . . . . .                         | 33        |
| 3.2.4. Calor específico . . . . .                                  | 34        |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>4. Resultados y discusión</b>   | <b>35</b> |
| 4.1. Sistema $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$ . . . . .           | 35        |
| 4.2. Sistema $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$ . . . . .           | 59        |
| <b>5. Conclusiones</b>   | <b>78</b> |
| <b>Referencias</b>   | <b>79</b> |
| <b>Apéndices</b>   | <b>86</b> |
| <b>A. Celda unitaria del compuesto <math>\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}</math></b> | <b>87</b> |
| <b>B. Refinamientos Rietveld</b>   | <b>90</b> |
| <b>C. Longitudes Interatómicas</b>   | <b>95</b> |
| <b>Nomenclatura</b>  | <b>99</b> |
| <b>D. Nomenclatura</b>   | <b>99</b> |

# Índice de figuras

|      |  |    |
|------|--|----|
| 1-1. | Esquema de la ley de Bragg. . . . .  | 5  |
| 1-2. | Ramas óptica y acústica de la relación de dispersión en el caso de una red lineal diatómica, en donde se muestran las frecuencias límites a $k = 0$ y $k = \pi/a$ . . . . .  | 9  |
| 1-3. | Curva de resistencia eléctrica $R(\Omega)$ como función de la temperatura $T(K)$ correspondiente al Hg, obtenida por H. Kamerlingh Onnes en su laboratorio de Leiden en 1911. A partir de esta observación se descubrió el fenómeno de la superconductividad. Al enfriar por debajo de 4.15 K, la resistencia eléctrica cae por debajo del límite de detección experimental (en ese tiempo $\sim 10^{-5}\Omega$ ). . . . . | 13 |
| 1-4. | Gráfica de magnetización en función del campo aplicado ( $H$ ), donde en A se puede identificar que para un superconductor tipo I hay un solo campo crítico $H_C$ , en el cual la magnetización cae abruptamente a cero. Mientras que en B se puede ver que en los superconductores tipo II, la magnetización disminuirá lentamente entre $H_{C1}$ y $H_{C2}$ . . . . .  | 21 |
| 1-5. | Desdoblamiento de las energías de Zeeman, $E_+ - E_-$ , de los electrones resultantes del rompimiento de los pares de Cooper. . . . .  | 22 |
| 2-1. | Vista tridimensional, en la dirección $[100]$ , de la celda unitaria del compuesto $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ . La celda unitaria se compone de 24 átomos, 12 átomos de Mo, 8 átomos de Al y 4 átomos de C. . . . .  | 25 |
| 2-2. | Vista tridimensional de dos octaedros formados por un conjunto de 6 átomos de Mo con un átomo de C al centro. El átomo de Mo que une ambos octaedros se encuentra rodeado por 6 átomos de Al. . . . .  | 26 |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 2-3. | Caracterización del compuesto $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ mediante la medición de calor específico a 0 y 9 T. (a) Calor específico electrónico en la fase superconductora como función de la temperatura reducida ( $T/T_C$ ). (b) $C_e$ vs $T^3$ . (c) $C_e$ vs $T$ para $T \ll T_C$ . Imágenes tomadas de [38]. . . . .  | 27 |
| 2-4. | Densidad de estados electrónicos (DOS) correspondientes a $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ , en el rango de energía $\pm 1.5\text{eV}$ alrededor de la energía de Fermi. Puede notarse que la mayor contribución a la DOS es debida al Mo. Imagen tomada de [36]. . . . .   | 28 |
| 4-1. | Difractogramas de las muestras $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$ , con $x=0.000, 0.025, 0.050, 0.075$ y $0.100$ . Los picos marcados con un pequeño asterisco y cuadrado, corresponden a las impurezas de $\text{Mo}_2\text{C}$ y $\text{Mo}_3\text{Al}_8$ respectivamente. Las barras verticales, que se observan en la parte inferior, indican los ángulos de las reflexiones correspondientes al compuesto $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ , así como de las impurezas $\text{Mo}_2\text{C}$ y $\text{Mo}_3\text{Al}_8$ . . . . . | 36 |
| 4-2. | Región $2\theta$ ( $33^\circ-39^\circ$ ) de los patrones de difracción correspondientes al sistema $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$ . Se observa un desplazamiento de las reflexiones hacia ángulos menores, lo que indica un incremento en el parámetro de red de la estructura cristalina. . . . .   | 37 |
| 4-3. | Refinamiento del difractograma de la muestra del compuesto $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ . Se indican los índices de Miller correspondientes a los planos de las reflexiones del compuesto, los ángulos de difracción correspondientes al compuesto $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ y las impurezas $\text{Mo}_2\text{C}$ y $\text{Mo}_3\text{Al}_8$ (barras verticales), así como la diferencia entre el patrón experimental y el calculado (línea inferior azul). . . . .   | 37 |
| 4-4. | Parámetro de red $a$ , como función de la cantidad nominal de Pd. . . . .   | 38 |
| 4-5. | Curvas de magnetización $M$ como función de la temperatura $T$ , correspondientes al sistema $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$ , con los diferentes contenidos de Pd. Las mediciones se hicieron en la modalidad de ZFC y FC con presencia de campo magnético de 20 Oe. En (a) se ilustra la forma en que se determinó la temperatura de transición $T_{C(onset)}$ ; ésta es definida por la intersección de las rectas $M = 0$ y la que resulta de un ajuste lineal de los datos en la transición superconductora. . . . .           | 43 |

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 4-6.  | (a) Curvas de magnetización $M$ como función de la temperatura $T$ , para el sistema $\text{Mo}_3\text{Al}_{2-x}\text{Pd}_x\text{C}$ . (b) $T_C$ como función de la cantidad nominal de Pd. . . . .   | 44 |
| 4-7.  | $T_C$ como función del parámetro de red $a$ . Los valores de $T_C$ corresponden a los obtenidos en las medidas de magnetización como función de la temperatura. . . . .   | 45 |
| 4-8.  | (a) Resistencia eléctrica normalizada al valor de la resistencia a 10 K como función de la temperatura, en ausencia de campo magnético. Medidas correspondientes al sistema $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$ . (b) $T_C$ como función de la cantidad nominal de Pd. . . . .                                  | 46 |
| 4-9.  | Resistencia eléctrica, $R$ , como función de $T$ y campo magnético, del sistema $\text{Mo}_3\text{Al}_{2-x}\text{Pd}_x\text{C}$ con el contenido de Pd indicado. Los campos magnéticos aplicados se indican en la figura con símbolos. . . . .  | 48 |
| 4-10. | Campo crítico superior, $\mu_0 H_{C2}$ en T, como función de la temperatura $T$ de las muestras $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$ , con los contenidos de Pd indicados (símbolos). Las líneas sólidas representa el mejor ajuste de los datos empleando la teoría de Ginzburg-Landau (ecuación 1-36). . . . . | 49 |
| 4-11. | Campo crítico superior, $\mu_0 H_{C2}(0)$ en T, como función de la cantidad nominal de Pd del sistema $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$ . Valores obtenidos con la ecuación de Ginzburg-Landau (G-L) y la ecuación de Werthamer-Helfand-Hohenberg (WHH). . . . .  | 50 |
| 4-12. | Conjunto de curvas de $C/T$ como función de $T^2$ , correspondientes a las muestras del sistema $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$ . Puede observarse el ajuste lineal realizado en la región del estado normal para obtener los parámetros $\gamma$ y $\beta$ . . . . .                                       | 52 |
| 4-13. | Curva de $C_e$ como función de $T$ , correspondiente a la muestra $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.975}\text{Pd}_{0.025}\text{C}$ . Se indica como se determina la $T_c$ , al tomar el punto medio de la transición del estado normal al superconductor. De igual forma se muestra un como se determina $\Delta C$ . . .              | 53 |
| 4-14. | $T_C$ como función de la cantidad nominal de Pd. Valores correspondientes a las muestras del sistema $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$ con $x=0.000, 0.025, 0.050, 0.075$ y $0.100$ . Valores obtenidos de las mediciones de calor específico. . . . .  | 54 |

|   |    |
|---|----|
| 4-15. Curvas de $C_e/\gamma T_C$ como función de la temperatura reducida $T/T_C$ correspondientes a las muestras del sistema $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$ . Cada curva presenta los respectivos ajustes realizados con la función $b(T/T_C)^n$ , en la región $0.45 \leq (T/T_C) \leq 1$ . . . . .   | 58 |
| 4-16. Difractogramas de las muestras $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$ , con $x=0.000, 0.025, 0.050, 0.075$ y $0.100$ . Los picos marcados con un pequeño asterisco y cuadrado, corresponden a las impurezas de $\text{Mo}_2\text{C}$ y $\text{Mo}_3\text{Al}_8$ respectivamente. Las barras verticales que se observan en la parte inferior, indican los ángulos de las reflexiones correspondientes al compuesto $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ y de las impurezas $\text{Mo}_2\text{C}$ y $\text{Mo}_3\text{Al}_8$ . . . . . | 59 |
| 4-17. Región $2\theta$ ( $33^\circ - 39^\circ$ ) de los patrones de difracción correspondientes al sistema $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$ . Se observa un desplazamiento de las reflexiones hacia ángulos menores, lo que indica un incremento en el parámetro de red de la estructura cristalina. Las líneas verticales indican los ángulos de reflexión correspondientes a los planos indicados, pertenecientes al $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ . . . . .  | 60 |
| 4-18. Parámetro de red $a$ , como función de la cantidad nominal de Rh. . . . .   | 61 |
| 4-19. Curvas de magnetización como función de la temperatura, correspondientes al sistema $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$ , con los diferentes contenidos de Rh. Las mediciones se hicieron en la modalidad de ZFC y FC con presencia de campo magnético de 20 Oe. En (a) se ilustra la forma en que se determinó la temperatura de transición $T_{C(onset)}$ ; está es definida por la intersección de las rectas $M = 0$ y la que resulta de un ajuste lineal de los datos en la transición superconductora. . . . .          | 65 |
| 4-20. (a) Curvas de magnetización $M$ como función de la temperatura $T$ para el sistema $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$ . (b) $T_C$ como función de la cantidad nominal de Rh. Datos obtenidos a partir de las medidas de magnetización en función de la temperatura. . . . .  | 66 |
| 4-21. $T_C$ como función del parámetro de red $a$ . Los valores de $T_C$ fueron obtenidos a partir de las medidas de magnetización en función de la temperatura. . . . .  | 67 |
| 4-22. (a) Resistencia eléctrica normalizadas al valor de la resistencia a 10 K como función de la temperatura, en ausencia de campo magnético. Medidas correspondientes al sistema $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$ . (b) $T_C$ como función de la cantidad nominal de Rh. . . . .   | 68 |

|   |    |
|---|----|
| 4-23. Curvas de la resistencia eléctrica $R$ como función de la temperatura $T$ , sometidas a un campo magnético de 0, 1, 3, 5, 7 y 9 T, del sistema $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$ . . . . .  | 70 |
| 4-24. Campo crítico superior, $\mu_0 H_{C2}$ en T, como función de la temperatura $T$ . La línea sólida representa el mejor ajuste a la teoría de Ginzburg-Landau (ecuación 1-36). . . . .  | 71 |
| 4-25. Campo crítico superior, $\mu_0 H_{C2}(0)$ en T, como función de la cantidad nominal de Rh. Valores obtenidos con la ecuación de Ginzburg-Landau (G-L) y la ecuación de Werthamer-Helfand-Hohenberg (WHH). . . . .   | 72 |
| 4-26. Conjunto de curvas de $C/T$ como función de $T^2$ , correspondientes a las muestras del sistema $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$ . Puede observarse el ajuste lineal realizado para obtener los parámetros $\gamma$ y $\beta$ . . . . .  | 74 |
| 4-27. $T_C$ como función de la cantidad nominal de Rh. Valores correspondientes a las muestras del sistema $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$ con $x=0.000, 0.025, 0.050, 0.075$ y $0.100$ . Valores obtenidos de las mediciones de calor específico. . . . .  | 75 |
| 4-28. Curvas de $C_e/\gamma T_C$ como función de la temperatura reducida $T/T_C$ correspondientes a las muestras del sistema $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$ . Cada curva presenta los respectivos ajustes realizados con la función $b(T/T_C)^n$ , en la región $0.45 \leq (T/T_C) \leq 1$ . . . . . | 77 |
| A-1. Vista tridimensional, en la dirección [111], de la celda unitaria del compuesto $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ . . . . .   | 88 |
| A-2. Vista tridimensional, en la dirección [100], de la celda unitaria del compuesto $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ . . . . .   | 88 |
| A-3. Vista tridimensional, en la dirección [010], de la celda unitaria del compuesto $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ . . . . .   | 89 |
| A-4. Vista tridimensional, en la dirección [001], de la celda unitaria del compuesto $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ . . . . .   | 89 |
| B-1. Refinamiento del difractograma de la muestra $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.975}\text{Pd}_{0.025}\text{C}$ . . . . .   | 91 |
| B-2. Refinamiento del difractograma de la muestra $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.950}\text{Pd}_{0.050}\text{C}$ . . . . .   | 91 |
| B-3. Refinamiento del difractograma de la muestra $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.925}\text{Pd}_{0.075}\text{C}$ . . . . .   | 92 |
| B-4. Refinamiento del difractograma de la muestra $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.900}\text{Pd}_{0.100}\text{C}$ . . . . .   | 92 |
| B-5. Refinamiento del difractograma de la muestra $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.975}\text{Rh}_{0.025}\text{C}$ . . . . .   | 93 |
| B-6. Refinamiento del difractograma de la muestra $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.950}\text{Rh}_{0.050}\text{C}$ . . . . .   | 93 |
| B-7. Refinamiento del difractograma de la muestra $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.925}\text{Rh}_{0.075}\text{C}$ . . . . .   | 94 |

|  |    |
|--|----|
| B-8. Refinamiento del difractograma de la muestra $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.900}\text{Rh}_{0.100}\text{C}$ . . . . .  | 94 |
| C-1. Vista tridimensional de dos octaedros formados por un conjunto de 6 átomos de Mo con un átomo de C al centro. El átomo de Mo que forma parte de ambos octaedros, se encuentra rodeado por 6 átomos de Al. . . . . | 96 |

# Índice de tablas

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 2-1.  | Parámetros del estado normal y superconductor reportados para el compuesto $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$   | 27 |
| 4-1.  | Parámetro de red $a$ , volumen de la celda $V$ y % en peso de las fases identificadas en las muestras del sistema $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$   | 39 |
| 4-2.  | Posiciones atómicas, en $\text{Å}$ , de los elementos en la celda unitaria del sistema $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$  | 40 |
| 4-3.  | Residuo esperado $R_{exp}$ , perfil de peso $R_{wp}$ , factor de Bragg $R_B$ y bondad del ajuste $\chi^2$ del sistema $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$   | 41 |
| 4-4.  | Parámetros del sistema $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$ ; temperatura crítica $T_C(\text{K})$ , campo crítico $\mu_0 H_{C2}(0)(\text{T})$ , longitud de coherencia $\xi(0)(\text{Å})$ , $[d\mu_0 H_{C2}/dT]_{T=T_C}(\text{T/K})$ y $\mu_0 H^{Pauli}(\text{T})$ .   | 49 |
| 4-5.  | Parámetros del estado normal y superconductor obtenidos a partir del calor específico de las muestras del sistema $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$ ; $T_C(\text{K})$ , $\gamma(\text{mJ/molK}^2)$ , $\beta(\text{mJ/molK}^4)$ , $\Theta_D(\text{K})$ , $\Delta U(0)(\text{mJ/mol})$ , $N(0)(1/\text{eV})$ , $2\Delta_0(\text{meV})$ , $2\Delta_0/k_B T_C$ , $\Delta C/\gamma T_C$ y $\lambda_{ep}$ . | 56 |
| 4-6.  | Parámetro de red $a$ , volumen de la celda $V$ y % en peso de las fases identificadas en las muestras del sistema $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$   | 61 |
| 4-7.  | Posiciones atómicas, en $\text{Å}$ , de los elementos en la celda unitaria del sistema $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$  | 62 |
| 4-8.  | Residuo esperado $R_{exp}$ , perfil de peso $R_{wp}$ , factor de Bragg $R_B$ y bondad del ajuste $\chi^2$ del sistema $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$   | 63 |
| 4-9.  | Parámetros del sistema $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$ ; temperatura crítica $T_C(\text{K})$ , campo crítico $\mu_0 H_{C2}(0)(\text{T})$ , longitud de coherencia $\xi(0)(\text{Å})$ , $[d\mu_0 H_{C2}/dT]_{T=T_C}(\text{T/K})$ y $\mu_0 H^{Pauli}(\text{T})$ .   | 71 |
| 4-10. | Parámetros del estado normal y superconductor obtenidos a partir del calor específico de las muestras del sistema $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$ ; $T_C(\text{K})$ , $\gamma(\text{mJ/molK}^2)$ , $\beta(\text{mJ/molK}^4)$ , $\Theta_D(\text{K})$ , $\Delta U(0)(\text{mJ/mol})$ , $N(0)(1/\text{eV})$ , $2\Delta_0(\text{meV})$ , $2\Delta_0/k_B T_C$ , $\Delta C/\gamma T_C$ y $\lambda_{ep}$ . | 75 |

|   |    |
|---|----|
| C-1. Distancias interatómicas, $d$ , en Å. Datos correspondientes al sistema $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$ ,<br>obtenidos con el programa Diamond de Crystal Impact a partir de la información<br>obtenida con los refinamientos Rietveld. Los superíndices corresponden a las etiquetas<br>de los átomos en la figura C-1. . . . . | 97 |
| C-2. Distancias interatómicas, $d$ , en Å. Datos correspondientes al sistema $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$ ,<br>obtenidos con el programa Diamond de Crystal Impact a partir de la información<br>obtenida con los refinamientos Rietveld. Los superíndices corresponden a las etiquetas<br>de los átomos en la figura C-1. . . . . | 98 |

# Introducción

La superconductividad es un fenómeno cuántico que se presenta en una gran variedad de materiales, independientemente del tipo de estructura cristalina. Un grupo de superconductores que ha llamado la atención y que presenta una característica particular relacionada con la estructura son los superconductores sin centro de simetría de inversión. Los superconductores sin centro de inversión en su estructura cristalina, a veces llamados no centrosimétricos, son de especial interés en el campo de la superconductividad. Ello debido a que la ausencia de esta simetría conduce al rompimiento del principio de exclusión de Pauli, ello debido a que se tiene una mezcla de componentes espín-singulete y espín-triplete en la función de onda de los pares de Cooper. Un buen resumen de algunos superconductores de este tipo puede encontrarse en el libro de Bauer y Sigrist [1].

A pesar de la ausencia de dicha simetría estructural, el interés del estudio de este tipo de materiales se dio hasta la década pasada con el comportamiento no convencional encontrado particularmente en el compuesto  $\text{CePt}_3\text{Si}$  [2], clasificado como un fermión pesado. Un fermión pesado es aquel en el que la masa de los electrones de conducción es hasta 100 veces mayor a la masa del electrón [3]. Este compuesto muestra, a bajas temperaturas, una dependencia lineal de la longitud de penetración como función de la temperatura reducida, lo que sugiere una existencia de nodos en la brecha superconductora [4]. Un estudio de la substitución de Ge por Si en este compuesto ( $\text{CePt}_3\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ) [5], muestra que dicha substitución actúa como una presión química negativa produciendo una expansión del volumen de la celda unitaria, junto con una disminución de la temperatura crítica ( $T_C$ ).

---

Otro compuesto sin centro de simetría que ha mostrado un comportamiento no convencional es el  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  con una  $T_C = 2.7$  K, este compuesto muestra un comportamiento en leyes de potencias de la longitud de penetración [6]. Resulta interesante que contrario al comportamiento del compuesto  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ , el compuesto  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  con una  $T_C = 7$  K, presenta un comportamiento convencional [7]. Un estudio de calor específico muestra que a bajas temperaturas el calor específico electrónico  $C_e$  del  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  va como  $T^n$  (no convencional), mientras que en el caso del  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  se tiene un comportamiento de tipo exponencial (convencional) [8].

Otro de estos superconductores no centrosimétricos, en el cual se basa este trabajo, es el compuesto  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ , el cual presenta superconductividad con una temperatura de transición  $T_C = 9.2$  K. Dicho compuesto posee una estructura cúbica tipo  $\beta\text{-Mn}$  con un grupo espacial  $\text{P4}_132$ . El objetivo del presente trabajo es estudiar los efectos sobre las propiedades superconductoras del compuesto antes mencionado, ello debido a la sustitución del Al por los elementos Pd y Rh. Hasta la fecha no se han reportado estudios de sustituciones en el  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ , es por ello que resulta interesante saber el efecto que estas tienen sobre las propiedades superconductoras de dicho compuesto.

El presente trabajo esta organizado de la siguiente forma:

*Capítulo 1:* se presentan algunos aspectos teóricos los cuales sirven de fundamento para el análisis y discusión de los resultados obtenidos.

*Capítulo 2:* contiene una descripción breve de los resultados reportados respecto al compuesto  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ , incluyendo aspectos tales como la estructura cristalina y ciertas propiedades físicas.

*Capítulo 3:* se describe la metodología experimental utilizada para la síntesis de las muestras del sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{M}_x\text{C}$  con  $\text{M} = \text{Pd}, \text{Rh}$ , así como una descripción del equipo y técnicas empleadas para la caracterización de las muestras obtenidas.

*Capítulo 4:* se presentan el estudio de los sistemas  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$  y  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$ , con  $x=0.000, 0.025, 0.050, 0.075$  y  $0.100$ . Primero se presenta el estudio de la difracción de rayos X con el análisis de los respectivos refinamientos Rietveld. En la siguiente sección se

---

presentan los resultados y discusión de la caracterización de la temperatura crítica determinada con medidas magnéticas. Se continua con los resultados obtenidos de las medidas de  $R$  en función de la temperatura y el campo magnético. Esta sección incluye la determinación de  $H_{C2}(T)$  y su análisis en términos del modelo de Ginzburg-Landau (G-L) y de Werthamer-Helfand-Hohenberg (WHH), para los diferentes compuestos. Finalmente se presenta el estudio de calor específico  $C_P(T)$  analizándolo con la aproximación de Debye a temperaturas bajas así como la contribución electrónica en el estado superconductor.

*Capítulo 5:* contiene las conclusiones a las que se llega respecto del estudio realizado.

# Capítulo 1

## Aspectos teóricos

### 1.1. Difracción de rayos X

Los rayos X son una radiación electromagnética transversal con una longitud de onda del orden de  $\text{\AA}$ . En la difracción de rayos X se utilizan longitudes de onda entre los 0.5 a 2.5  $\text{\AA}$ .

La generación de los rayos X es por medio de una fuente que emplea una corriente de electrones de alta energía, generada por un filamento de alambre caliente que incide en un blanco de metal. La energía cinética de los electrones es convertida en su mayoría en calor, pero un pequeño porcentaje abandona el blanco como fotones de rayos X. Dichos fotones tienen un intervalo continuo de longitudes de onda, con unos picos característicos de alta intensidad superpuestos.

El uso de la difracción de rayos X como técnica para analizar la estructura de los materiales, data del descubrimiento de los efectos de la difracción de los rayos X en muestras de un monocristal, efectuado por von Laue en 1912. Laue predijo que un arreglo ordenado de átomos produciría la difracción de un haz de rayos X monocromático y paralelo, originando una serie de haces difractados cuyas direcciones e intensidades dependerían de la estructura reticular y la composición química del cristal. Dichas predicciones fueron verificadas por Friedrich y Knipping poco tiempo después.

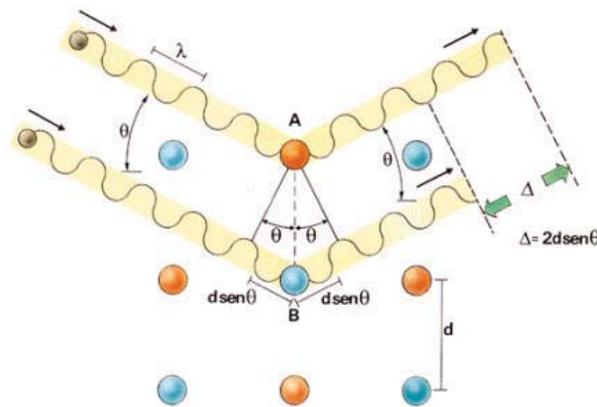


Figura 1-1: Esquema de la ley de Bragg.

La llamada ley de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (1-1)$$

nos permite conocer, a partir de un modelo muy simple, la ubicación de los máximos de difracción. Dicho modelo se basa en la suposición de que la radiación de rayos X, se refleja de manera especular desde los planos sucesivos de los diversos sistemas (hkl) del cristal, en forma tal que los máximos de difracción solo se encuentren en direcciones de incidencia y reflexión, tal que las reflexiones de los planos adyacentes de un sistema interfieran de forma constructiva, con diferencias de fase de  $2\pi n$  radianes, donde  $n$  es un entero [9–11] (figura 1-1).

### 1.1.1. Refinamiento Rietveld

El método Rietveld (desarrollado en 1969 por H. Rietveld [12]) es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas, diseñado originalmente para analizar patrones de difracción de neutrones, pero con el tiempo se ha utilizado en patrones de difracción de rayos X con muy buenos resultados. Este método es una herramienta que permite obtener con mayor precisión parámetros de red, posiciones atómicas, tamaño de cristal, microdeformaciones, cuantificar las fases cristalinas presentes en la muestra aunque haya superposición de picos de difracción.

El método consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción ya sea de neutrones o rayos X, utilizando para ello un ajuste de mínimos cuadrados. El patrón de difracción calculado está basado en un modelo que considera aspectos estructurales, microestructurales e instrumentales. La función que se minimiza por mínimos cuadrados se le denomina *residuo* ( $S_y$ ), y se define como [13]

$$S_y = \sum w_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2, \quad (1-2)$$

donde  $y_{i(obs)}$  es la intensidad observada en el  $i$ -ésimo paso,  $y_{i(calc)}$  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.

$S_y$  es una función compleja que incluye todos los parámetros que dan lugar al patrón de difracción. El objetivo del refinamiento es encontrar los valores de dichos parámetros, de manera tal que  $S_y$  alcance el valor mínimo posible.

Para llevar a cabo el refinamiento, se sugiere realizar una medición lenta del patrón de difracción, punto a punto en un intervalo angular  $2\theta$  amplio tomando en cuenta las regiones donde aparezcan picos de difracción. Lo anterior debido a que las intensidades del patrón de difracción son originadas por un conjunto de factores físicos susceptibles de ser cuantificados. Algunos de esos factores son: estructura cristalina, características de la muestra como puede ser la cristalinidad, y las condiciones instrumentales.

Los criterios de ajuste durante el refinamiento indican el avance del mismo, y ayudan a decidir si el modelo propuesto es correcto y también si se ha caído en un falso mínimo, por lo que es importante tener varios indicadores para cada ciclo. De esta manera, se puede juzgar si el proceso de refinamiento es satisfactorio y además cuando se debe detener el refinamiento. Los criterios más utilizados son [13]:

- Residuo del perfil ( $R_p$ )

$$R_p = \frac{\sum |y_{i(obs)} - y_{i(calc)}|}{\sum y_{i(obs)}}. \quad (1-3)$$

- Residuo ponderado del perfil ( $R_{wp}$ )

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i |y_{i(obs)} - y_{i(calc)}|^2}{\sum w_i y_{i(obs)}^2}}. \quad (1-4)$$

- Residuo esperado ( $R_{exp}$ )

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum w_i y_{i(obs)}^2}}. \quad (1-5)$$

- Factor de Bragg ( $R_B$ )

$$R_B = \frac{|\sum I_{k(obs)} - I_{k(calc)}|}{\sum I_{k(obs)}}. \quad (1-6)$$

- Bondad del ajuste ( $\chi^2$ )

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}. \quad (1-7)$$

donde,  $N$  es el número de puntos del perfil y  $P$  es el número de parámetros refinados.

## 1.2. Calor específico

En la teoría clásica de los calores específicos, la energía media a una temperatura dada se calcula teniendo en cuenta todas las energías posibles y calculando el valor promedio mediante la estadística de Boltzmann. Al hacer el cálculo de la energía media se llega a la conclusión de que, a cada grado de libertad de las partículas del sistema le corresponde una energía media  $k_B T/2$ , donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann (este es el llamado principio de equipartición de la energía). Así, en los gases monoatómicos, donde cada partícula tiene tres grados de libertad, la energía media por partícula sería  $3k_B T/2$ . La energía interna por mol sería:

$$U(T) = \frac{3}{2} N_A k_B T, \quad (1-8)$$

donde  $N_A$  es el número de Avogadro, y en consecuencia, la capacidad calorífica molar sería  $C = (3/2)k_B N_A$ . En un sólido, si se consideran las vibraciones independientes de los

átomos, todos con la misma frecuencia y considerando tres grados de libertad, se obtiene una energía molar promedio de valor  $3N_A k_B T$ , de la que se deduce un calor específico molar de  $3N_A k_B = 3R_g$ .

Según el modelo desarrollado por Debye en 1912 el origen de este comportamiento hay que buscarlo en la estadística cuántica, a la que obedece la excitación de las vibraciones de un sólido, como en el hecho de que las vibraciones se distribuyen en modos acústicos y ópticos. Dado que los átomos están enlazados entre sí por enlaces químicos, el movimiento de un átomo en torno a su posición provoca que los átomos contiguos respondan a ese movimiento. Los enlaces químicos se comportan como resortes que se estiran y encogen repetidas veces durante el movimiento oscilatorio. Como resultado, muchos átomos vibran al unísono, y este movimiento colectivo se expande a lo largo del sólido. Cada tipo de red posee sus propios modos característicos o frecuencias de vibración, llamados modos normales, y el movimiento vibracional colectivo de toda la red es una combinación o superposición de muchos modos normales. Para una red diatómica, como el GaAs, existen modos de baja frecuencia llamados modos acústicos, en los que los átomos pesados y ligeros tienden a vibrar en fase o al unísono; y hay modos de alta frecuencia, llamados modos ópticos, en los que vibran fuera de fase. Un modelo simple para analizar estos modos de vibración consiste en una cadena lineal de átomos alternantes, con una gran masa  $M$  y con una pequeña masa  $m$ , unidos entre sí por resortes ( $\leftrightarrow$ ) de la forma siguiente:



Cuando uno de los resortes se estira o se encoge en una magnitud  $\Delta x$ , se ejerce una fuerza sobre las masas adyacentes de magnitud  $C\Delta x$ , donde  $C$  es la constante de elasticidad del resorte. Como varios resortes se estiran y se encogen al unísono, tienen lugar modos longitudinales de vibración, con movimientos de cada átomo a lo largo de la dirección de la cadena. Cada modo normal tiene una frecuencia particular  $\omega$  y un vector de onda  $k = 2\pi/\lambda$ , donde  $\lambda$  es la longitud de onda y la energía  $E$ , asociada al modo de vibración,

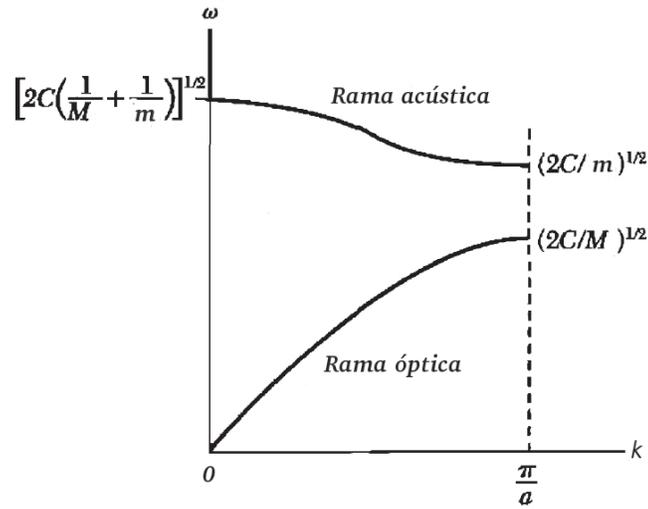


Figura 1-2: Ramas óptica y acústica de la relación de dispersión en el caso de una red lineal diatómica, en donde se muestran las frecuencias límites a  $k = 0$  y  $k = \pi/a$ .

viene dada por  $E = \hbar\omega$ . También existen modos normales transversales, en los que los átomos vibran hacia adelante y hacia atrás en direcciones perpendiculares a la línea de los átomos. La figura 1-2, muestra la dependencia que tiene  $\omega$  de  $k$  en los modos longitudinales: acústica de baja frecuencia y óptica de alta frecuencia. Se puede observar que el segmento óptico presenta una continua disminución de la frecuencia [14]. Las dos ramas tienen frecuencias límites de  $\sqrt{2C/M}$  y  $\sqrt{2C/m}$ , respectivamente, con una brecha de energía en el borde de la zona de Brillouin  $k = \pi/a$ , donde  $a$  es la distancia entre los átomos  $m$  y  $M$  en equilibrio [15]. Las zonas de Brillouin son regiones del espacio recíproco donde los estados físicos que existen en ella, son equivalentes en todo el sólido.

Las ondas viajeras de las vibraciones atómicas, localizadas en sólidos y llamadas *fonones*, están cuantizadas con una energía  $\hbar\omega = h\nu$ , donde  $\nu = \omega/2\pi$  es la frecuencia de vibración de la onda [16].

En la aproximación de Debye se considera válida la relación de dispersión  $\omega = v_s k$ , con  $v_s$  la velocidad del sonido. Dicha relación es válida para valores pequeños de  $\omega$  (correspondientes a valores pequeños de  $k$ , es decir, longitudes de onda muy largas). Las

ondas acústicas que pueden propagarse en un sólido en todas direcciones del espacio, serán las que tengan un valor de  $k$  contenidos en una esfera de radio  $k_{MAX}$ . El número de ondas posibles con valores comprendidos entre  $k$  y  $k + dk$ , será proporcional al volumen comprendido entre las esferas de radio  $k$  y  $k + dk$ . Si llamamos  $g$  a la constante de proporcionalidad, dicho número será [17, 18]:

$$dN = g4\pi k^2 dk = \frac{4\pi g}{v_s^3} \omega^2 d\omega. \quad (1-10)$$

Teniendo en cuenta que la excitación de las vibraciones obedece a la estadística de Bose-Einstein, podemos calcular la energía total asociada a la excitación de ondas elásticas en un sólido, para ello multiplicamos la energía ( $\hbar\omega$ ) asociada a una onda de frecuencia  $\omega$  por el número de fonones excitados a una temperatura dada,  $n(\omega)$ , y por el número total de ondas posibles con frecuencia comprendida entre  $\omega$  y  $\omega + d\omega$ , e integramos entre cero y la frecuencia máxima para obtener la energía del sistema [17, 18]:

$$U(T) = \frac{4\pi g \hbar}{v_s^3} \int_0^{\omega_{MAX}} \frac{\omega^3}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} d\omega. \quad (1-11)$$

Ahora al realizar el cambio de variable  $u = \hbar\omega/k_B T$ , se pone todo en función de  $u$  de la siguiente manera:

$$\omega = \frac{k_B T}{\hbar} u, \quad d\omega = \frac{k_B T}{\hbar} du. \quad (1-12)$$

Al substituir en la ecuación (1-11), obtenemos:

$$U(T) = \frac{4\pi g k_B^4}{v_s^3 \hbar^3} T^4 \int_0^{u_M} \frac{u^3}{e^u - 1} du, \quad (1-13)$$

donde el límite superior de la integral  $u_M = \hbar(\omega_M/k_B T) = \theta_D/T$ , siendo  $\theta_D$  la temperatura de Debye. El volumen de la esfera de radio  $k_M$  es  $4\pi k_M^3/3$ , y dicha cantidad multiplicada por  $g$  resulta ser el número total de modos, que también se puede escribir como 3 (los grados de libertad) por el número de átomos  $N$ . Tomando en cuenta la definición de la temperatura de Debye, la ecuación 1-13 se puede escribir de la siguiente

forma:

$$U(T) = 9Nk_B T \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{u_M} \frac{u^3}{e^u - 1} du. \quad (1-14)$$

En el rango de bajas temperaturas ( $T \ll \theta_D$ ),  $k_B T \ll \hbar\omega_{MAX}$ , por lo tanto,  $u_M$  es muy grande y se puede considerar infinito, de manera que la integral no depende de la temperatura y vale  $\pi^4/15$ , entonces:

$$U(T) = 9Nk_B T \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \frac{\pi^4}{15}, \quad (1-15)$$

y por lo tanto, la capacidad calorífica molar será:

$$C(T) = \frac{dU(T)}{dT} = \beta T^3, \quad (1-16)$$

con  $\beta$  una constante, lo cual coincide con el resultado experimental.

En el rango de altas temperaturas ( $T \gg \theta_D$ ),  $k_B T \gg \hbar\omega_{MAX}$ , por lo tanto  $u_M$  es mucho menor que 1 en todo el rango de integración, por lo que podemos desarrollar la exponencial  $e^u = 1 + u$ , de manera que el denominador de la integral en la ecuación 1-14 vale  $u$  y el integrando es igual a  $u^2$ . Resolviendo tenemos que:

$$U(T) = 9Nk_B T \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \frac{u_M^3}{3}, \quad (1-17)$$

sustituyendo el valor de  $u_M$ ,

$$U(T) = 3Nk_B T \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \left( \frac{\Theta_D}{T} \right)^3 = 3Nk_B T. \quad (1-18)$$

Por lo que la capacidad calorífica será constante y coincide con el valor clásico de Dulong-Petit (considerando la capacidad molar  $N = N_A$ ):

$$C = \frac{dU(T)}{dT} = 3N_A k_B = 3R_g. \quad (1-19)$$

De manera que el modelo de Debye, en las aproximaciones mencionadas, es capaz de explicar el comportamiento del calor específico de los sólidos en el intervalo de bajas y de altas temperaturas con expresiones sencillas [17,18].

### 1.3. Superconductividad

En 1908, H. Kamerlingh Onnes inició el campo de la física a bajas temperaturas por medio de la licuefacción del Helio en su laboratorio en Leiden. Tres años después, encontró que por debajo de los 4.15 K la resistencia eléctrica ( $R$ ) del Mercurio caía a cero (figura 1-3), con dicho hallazgo nació la superconductividad. Al año siguiente, Onnes descubrió que la aplicación de un campo magnético axial lo suficientemente fuerte restauraba el valor normal de la resistencia eléctrica. Un año más tarde, en 1913, Onnes encontró que el Plomo era superconductor a una temperatura de 7.2 K. Otros 17 años pasaron para que dicho récord fuera superado por el Niobio, con una temperatura de 9.2 K.

Tuvieron que pasar muchos años para que los físicos descubrieran la segunda propiedad distintiva de un superconductor, llamada el diamagnetismo perfecto. En 1933, Meissner y Ochsenfeld encontraron que cuando un material superconductor es enfriado por debajo de su temperatura de transición en un campo magnético, este excluye al flujo magnético de dicho campo.

El siguiente avance teórico llegó en 1950 con la teoría de Ginzburg y Landau (GL), al describir la superconductividad en términos de un parámetro de orden complejo definido como una función de onda  $\psi(r)$  que varía espacialmente, el significado físico de dicho parámetro es que  $|\psi(r)|^2$  es proporcional a la densidad de súper electrones, que son considerados como los portadores de la corriente eléctrica en el estado superconductor. Dichos súper electrones se forman al llegar a la temperatura crítica y su densidad se incrementa conforme disminuye la temperatura. Dicha teoría es fenomenológica y permite explicar las propiedades macroscópicas de la superconductividad.

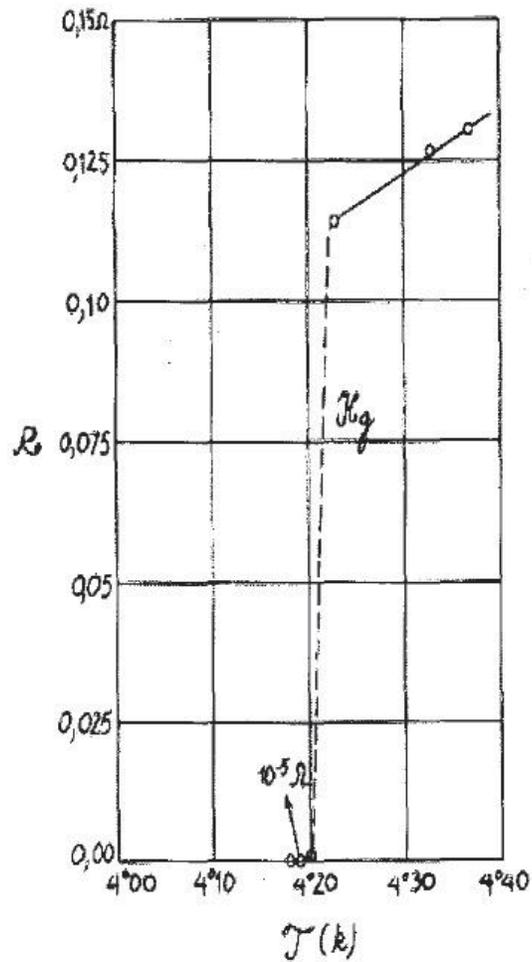


Figura 1-3: Curva de resistencia eléctrica  $R(\Omega)$  como función de la temperatura  $T(K)$  correspondiente al Hg, obtenida por H. Kamerlingh Onnes en su laboratorio de Leiden en 1911. A partir de esta observación se descubrió el fenómeno de la superconductividad. Al enfriar por debajo de 4,15 K, la resistencia eléctrica cae por debajo del límite de detección experimental (en ese tiempo  $\sim 10^{-5}\Omega$ ).

Partiendo de las ecuaciones de Ginzburg-Landau, se pueden obtener los parámetros que permiten caracterizar y entender el comportamiento de los materiales superconductores. Dichos parámetros son [19]:

- *Longitud de coherencia GL* ( $\xi_{GL}$ ): Dicho parámetro nos indica la distancia a la cual la densidad de súper electrones no varía de manera drástica con una variación del campo magnético aplicado.,

$$\xi_{GL}(0) = \sqrt{\frac{\Phi_0}{2\pi H_{c2}(0)}}, \quad (1-20)$$

donde  $\Phi_0 = 2.0678 \times 10^9 \text{ Oe}\text{\AA}^2$  es el flujo cuántico [20].

- *Longitud de penetración GL* ( $\lambda_{GL}$ ): Nos indica la distancia que penetra un campo magnético aplicado en un material superconductor,

$$\lambda_{GL} = \sqrt{\frac{m^*}{4\mu_0 e^{*2}}}, \quad (1-21)$$

donde  $m^*$  y  $e^*$  corresponden respectivamente a la masa y carga de las partículas en el estado superconductor, consideradas en el desarrollo de la teoría de Ginzburg-Landau y  $\mu_0$  es la constante de permeabilidad magnética.

- *Parámetro de Ginzburg-Landau* ( $\kappa$ ): El parámetro de Ginzburg-Landau se define como el cociente de la longitud de penetración entre la longitud de coherencia.

$$\kappa(0) = \frac{\lambda_{GL}(0)}{\xi_{GL}(0)}. \quad (1-22)$$

Nos permite saber si el superconductor es Tipo I ( $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$ ) o Tipo II ( $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$ ).

En 1950 se tuvo evidencia de que las vibraciones de la red tienen un papel importante en el fenómeno de la superconductividad, esto ocurrió cuando diversos experimentos revelaron que la  $T_C$  de los cristales constituidos por diferentes isótopos del mismo elemento

dependen de la masa isotópica [21, 22], dicha dependencia está dada por

$$T_C \propto \frac{1}{\sqrt{M}}, \quad (1-23)$$

ésta relación demuestra que al no haber vibraciones de la red (cuando  $M \rightarrow \infty$ ), la  $T_C$  tenderá a cero. La explicación de este efecto es uno de los logros de la teoría BCS.

En la actualidad el entendimiento teórico de la naturaleza de la superconductividad, está basado en la teoría BCS que en 1957 fue propuesta por J. Bardeen, L. Cooper y J. R. Schrieffer [23], dicha teoría es de un orden microscópico. La teoría BCS se basa en el hecho de que los portadores de carga no son electrones, sino pares de electrones (pares de Cooper) [24]. Un par de Cooper es un par de electrones con una interacción atractiva. Esta interacción es mediada por un fonón virtual. Al pasar a través de un sólido, un electrón deja detrás suyo una deformación en la red cristalina que afecta las posiciones de los iones, ello como consecuencia de su carga negativa, dicha deformación de la red está asociada con el incremento de la densidad de carga positiva, provocando un efecto de atracción en un segundo electrón. Desde un punto de vista cuántico, la deformación de la red puede entenderse como una superposición de fonones que el electrón, debido a su interacción con la red, emite y absorbe continuamente permitiendo hablar de un fonón virtual. Es importante mencionar que los electrones que forman un par Cooper tienen espín opuesto. Cooper consideró agregar un par de electrones en la superficie de Fermi de un metal, esto produce que el sistema sea inestable y para llegar a un estado de equilibrio la energía disminuye. El estado de menor energía resulta de la formación de pares y se refleja en la densidad de estados electrónicos en la formación de una brecha prohibida ( $2\Delta$ ), que se abre alrededor del nivel de Fermi. La mínima energía para excitar electrones a estados por arriba de la brecha es  $2\Delta$ .

La descripción matemática de la teoría BCS es laboriosa y su desarrollo no es un objetivo del presente trabajo, por ello solo se presentan los principales resultados que se obtienen de dicha teoría en el estado base. A continuación se enlistan dichos resultados [25, 26]:

- Por debajo de  $T_C$  el calor específico electrónico  $C_{es}(T)$ , depende exponencialmente del inverso de la temperatura, es decir:

$$C_{es}(T) = a \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right), \quad (1-24)$$

donde  $\Delta = 1.76k_B T_c$ , y  $a$  una constante.

- La relación de la  $T_c$  con la densidad de estados al nivel de Fermi  $N(0)$  es a través de:

$$T_C = 1.14\theta_D \exp\left(-\frac{1}{N(0)V_0}\right), \quad (1-25)$$

donde  $V_0$  es el potencial Coulombiano entre los electrones que forman el par de Cooper. De esta expresión se ve que un incremento en la  $N(0)$  produce un incremento de la  $T_c$ , aunque cabe mencionar que lo anterior no siempre se satisface.

- Existe una relación entre la brecha superconductor y la  $T_C$ , por medio de la expresión:

$$\frac{2\Delta_0}{k_B T_C} = 3.52. \quad (1-26)$$

- La transición del estado normal al estado superconductor, es una transición de fase de segundo orden en ausencia de un campo magnético. Esto significa que las funciones termodinámicas, como la energía total, son continuas a través de la transición pero sus derivadas no lo son. Lo anterior se traduce en la existencia de una discontinuidad en el calor específico cuando  $T = T_c$ . La discontinuidad en el calor específico desde el valor del estado normal  $C_{en} = \gamma T$ , hasta el valor del estado superconductor  $C_{es}$  en el punto de la transición es:

$$\frac{\Delta C}{\gamma T_C} = 1.43, \quad (1-27)$$

donde  $\gamma$  es la constante de Sommerfeld, y puede definirse como:

$$\gamma = \frac{2}{3}\pi^2 N(0)k_B^2. \quad (1-28)$$

- La anchura de la brecha energética disminuye al aumentar la temperatura, hasta desaparecer cuando  $T = T_c$ . La teoría BCS predice que en las proximidades de la  $T_c$  la brecha energética disminuye al crecer  $T$ , lo anterior siguiendo la relación:

$$\Delta(T) = 1.74\Delta_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2}, \quad (1-29)$$

- La energía de condensación, que es la diferencia de energía entre el estado normal y el estado superconductor, puede obtenerse a partir de la relación:

$$\Delta U(0) = U_n - U_s = -\frac{1}{2}\gamma T_c^2 + \int_0^{T_c} C_e(T)dT. \quad (1-30)$$

donde  $C_e(T)$  es el calor específico electrónico en el estado superconductor. Se tiene además que la energía de condensación está relacionada con la densidad de estados electrónicos al nivel de la energía de Fermi  $N(0)$ , por medio de la siguiente expresión:

$$\Delta U(0) = \frac{1}{2}N(0)\Delta_0^2. \quad (1-31)$$

Adicional a los resultados de la teoría BCS es importante presentar la ecuación de McMillan. Esta ecuación es una solución numérica de las ecuaciones integrales de Eliashberg para el caso en que  $T = T_C$  [27, 28]. Los resultados numéricos encontrados por McMillan se ajustan a la expresión [29]:

$$T_C = \frac{\Theta_D}{1.45} \exp \left[ -\frac{1.04(1 + \lambda_{ep})}{\lambda_{ep} - \mu^*(1 + 0.62\lambda_{ep})} \right], \quad (1-32)$$

en donde  $\lambda_{ep}$  es la constante de acoplamiento electrón–fonón,  $\Theta_D$  la temperatura

de Debye y  $\mu^*$  es el pseudo-potencial de Coulomb [30].

De la ecuación anterior se puede despejar  $\lambda_{ep}$  que queda expresada como:

$$\lambda_{ep} = \frac{1.04 + \mu^* \ln\left(\frac{\Theta_D}{1.45T_C}\right)}{(1 - 0.62\mu^*) \ln\left(\frac{\Theta_D}{1.45T_C}\right) - 1.04}, \quad (1-33)$$

a partir de la cual se puede obtener  $\lambda_{ep}$  conociendo el valor de  $\Theta_D$ , de  $T_C$  y  $\mu^*$ . Se considera que la intensidad del acoplamiento electrón–fonón es débil si  $\lambda_{ep} \ll 1$ , intermedio para  $\lambda_{ep} \sim 1$  y fuerte cuando  $\lambda \gg 1$ .

## 1.4. Propiedades magnéticas

Cuando un material es sometido a un campo magnético externo, la densidad de flujo magnético dentro del material  $\mathbf{B}$ , también llamada inducción magnética, está determinada tanto por la fuerza del campo magnético aplicado  $\mathbf{H}$ , como por una característica propia del material, resultado de la alineación de los momentos magnéticos de sus átomos a favor o en contra del campo magnético, denominada magnetización  $\mathbf{M}$ , con lo cual

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}. \quad (1-34)$$

El momento magnético por unidad de volumen (magnetización) es proporcional al campo magnético y cumple con la relación;  $\mathbf{M} = \chi\mathbf{H}$ , para campos magnéticos pequeños. La constante de proporcionalidad,  $\chi$ , es la susceptibilidad magnética. De acuerdo a esta definición de  $\mathbf{M}$ , la cantidad escalar adimensional  $\chi$ , representa el grado de magnetización de un material en respuesta a un campo magnético  $\mathbf{H}$ .

Las susceptibilidades magnéticas son por lo regular reportadas en términos de la susceptibilidad magnética molar,  $\chi_m$ ,

$$\chi_m = \chi V_m, \quad (1-35)$$

donde  $V_m$  es el volumen molar, es decir, el volumen ocupado por 1 mol de la sustancia.

En general, se puede utilizar la susceptibilidad magnética  $\chi_m$  para clasificar a los materiales en función de sus propiedades o comportamiento magnético. Se dice que un material es no magnético si  $\chi_m = 0$ ; de lo contrario se tiene un material magnético. En términos generales, los materiales pueden clasificarse en cuatro clases de acuerdo a  $\chi_m$ : diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos y antiferromagnéticos.

Se dice que un material es *diamagnético* si  $\chi_m$  es pequeña y negativa y en los materiales *paramagnéticos*  $\chi_m$  es pequeña y positiva. Finalmente si  $\chi_m$  es grande y positiva, el material presenta un comportamiento *ferromagnético*. En un material ferromagnético se tiene la temperatura de Curie ( $T_{Curie}$ ), por encima de la cual la magnetización se vuelve muy pequeña y el material se comporta como un material paramagnético. Los materiales cuyos átomos tienen un momento magnético permanente diferente de cero pueden presentar orden magnético, el tipo de orden depende de las interacciones entre estos. Un material *antiferromagnético* presenta una pequeña susceptibilidad positiva, dicha susceptibilidad varía respecto a  $T$  de la siguiente manera: a medida que  $T$  decae, la  $\chi_m$  se incrementa hasta un máximo localizado a una temperatura crítica llamada la temperatura de Néel ( $T_N$ ), el material es paramagnético por arriba de  $T_N$  y antiferromagnético por debajo de  $T_N$  [31–33].

### Propiedades magnéticas en superconductores

Una de las propiedades que caracteriza a un superconductor es el diamagnetismo perfecto, también llamado *efecto Meissner*. Si un campo magnético externo,  $H_{ext}$ , es aplicado a un superconductor a una temperatura menor que su temperatura crítica ( $T_C$ ), cierta cantidad de energía es consumida para inducir corrientes eléctricas superficiales en el material. Dichas corrientes eléctricas inducen una magnetización  $M = -H_{ext}$  en el interior del material, ésta magnetización es exactamente opuesta al  $H_{ext}$  impidiendo la penetración de éste en el superconductor [34]. A partir del comportamiento de un superconductor respecto a la aplicación de un campo magnético externo, estos materiales pueden clasificarse como Tipo I o Tipo II.

La mayoría de los superconductores elementales y algunas aleaciones muestran un comportamiento de tipo I. En este tipo de superconductores, al ser sometidos a un campo magnético, la magnetización negativa, se incrementa de manera lineal hasta llegar a un *campo crítico*  $H_C$  (figura 1-4 A), en este punto el valor de la magnetización cae de manera abrupta hasta cero siendo de esta forma anulado el estado superconductor del material, pasando a su estado normal. Por otra parte, cuando un campo magnético es aplicado a un superconductor tipo II, una magnetización negativa es producida por una corriente eléctrica superficial, de igual forma que en un tipo I, pero solo hasta un *campo crítico inferior*  $H_{C1}$ . En este punto, inicia la penetración de un flujo magnético en el material en forma de líneas de campo, o fluxones. Estos fluxones están cuantizados, el cuanto de flujo elemental llamado fluxón tiene una magnitud  $\Phi_0 = hc/2e = 2.0678 \times 10^{-7}$  G cm<sup>2</sup>, donde  $h$  es la constante de Planck,  $c$  la velocidad de la luz y  $e$  la carga del electrón. Cuando el campo penetra se dice que el material se encuentra en el estado mixto. Finalmente, el material pasa a su estado normal a un campo magnético aplicado denominado *campo crítico superior*  $H_{C2}$  (figura 1-4 B) [35].

Algunos superconductores tipo II tienen valores de  $H_{C2}$  muy altos, ejemplo de ello es el caso del compuesto en que se basa este trabajo: el  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  con  $H_{C2} = 15.7$  T [36, 37]. De tal forma que la determinación experimental de este parámetro a temperatura baja

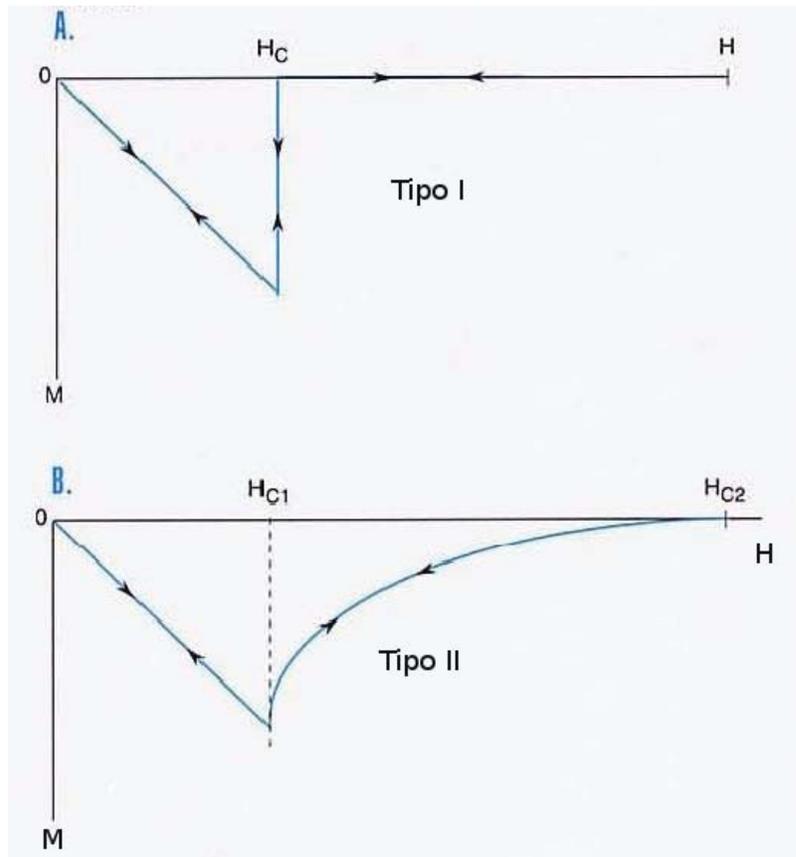


Figura 1-4: Gráfica de magnetización en función del campo aplicado ( $H$ ), donde en A se puede identificar que para un superconductor tipo I hay un solo campo crítico  $H_C$ , en el cual la magnetización cae abruptamente a cero. Mientras que en B se puede ver que en los superconductores tipo II, la magnetización disminuirá lentamente entre  $H_{C1}$  y  $H_{C2}$ .

puede resultar difícil, ante ésta dificultad se recurre a los modelos teóricos. Desde el punto de vista de la teoría de Ginzburg–Landau la dependencia en temperatura del  $H_{C2}$  es expresada como [38, 39];

$$H_{C2}(T) = H_{C2}(0) \left( \frac{1 - t^2}{1 + t^2} \right), \quad (1-36)$$

donde  $H_{C2}(0)$  es el campo crítico superior a  $T = 0$  K,  $t = T/T_C$ , con  $T_C$  la temperatura de transición al estado superconductor en ausencia de campo magnético. Conocido  $H_{C2}(T)$  se puede determinar  $H_{C2}(0)$ , parámetro que se considera importante en la caracterización

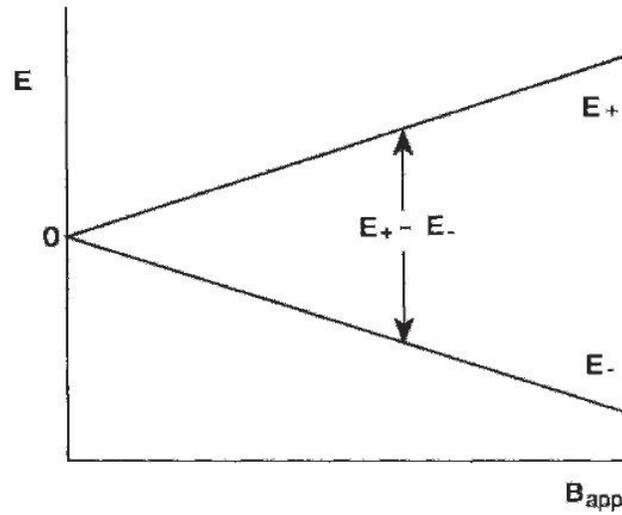


Figura 1-5: Desdoblamiento de las energías de Zeeman,  $E_+ - E_-$ , de los electrones resultantes del rompimiento de los pares de Cooper.

de un superconductor.

Otra forma de estimar  $H_{C2}(0)$  es mediante la ecuación propuesta por Werthamer-Helfand-Hohenberg (WHH) [40]

$$\mu_0 H_{C2}(0) = -0.693 \mu_0 \left( \frac{dH_{C2}}{dT} \right)_{T=T_C} T_C, \quad (1-37)$$

como se ve de la ecuación anterior,  $H_{C2}(0)$  depende de la pendiente de la curva  $H_{C2}(T)$  cerca de la  $T_C$ .

Bajo la influencia de un campo magnético  $\mathbf{B}_{ext}$ , el espín de un electrón tiene la siguiente energía de Zeeman (figura 1-5),

$$E = g\mu_B \mathbf{B}_{ext} \cdot \mathbf{S}, \quad (1-38)$$

$$E_{\pm} = \pm \frac{1}{2} g\mu_B B_{ext}, \quad (1-39)$$

donde  $\mathbf{S}$ , es el número cuántico de espín del electrón,  $\mu = g\mu_B \mathbf{B}_{ext}$  es el momento magnético del espín,  $g = 2.0023$  para un electrón libre, y  $\mu_B = 5.7884 \times 10^{-5} \text{eV T}^{-1}$  es el

magnetón de Bohr. Para metales se acostumbra tomar  $g = 2$ , y se considera  $S = \frac{1}{2}$ . Si el desdoblamiento de la energía de Zeeman indicado en la figura 1-5,

$$E_+ - E_- = 2\mu_B B_{ext}, \quad (1-40)$$

llega a ser comparable con la energía de la brecha superconductora  $2\Delta_0$ , el campo magnético deberá ser lo suficientemente fuerte para romper los pares de Cooper y destruir la superconductividad. El campo magnético que cumple con lo anterior recibe el nombre de campo límite de Pauli y se define como [25, 41, 42]

$$\mu_0 H^{Pauli} = \frac{\Delta_0}{\sqrt{2}\mu_B}, \quad (1-41)$$

en donde  $\Delta_0$  la mitad del valor de la energía de la brecha superconductora. Insertando la relación de la teoría BCS dada por la ecuación 1-26 en la ecuación 1-41, se tiene que [25]

$$\mu_0 H^{Pauli} = 1.83T_C. \quad (1-42)$$

# Capítulo 2

## El compuesto $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$

La obtención del carburo metálico  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ , fue reportada por primera vez en 1963 por Jeitschko y colaboradores [43,44]. Algunos carburos metálicos y nitruros intermetálicos superconductores presentan valores altos del campo magnético crítico  $H_{C2}$ . Algunos de los carburos metálicos que han presentado superconductividad son:  $\text{MgCNi}_3$  [45],  $\text{La}_2\text{C}_3$  [46],  $\text{Y}_2\text{C}_3$  [47],  $\text{Mo}_3\text{C}_2$  [48],  $\text{LaNiC}_2$  [49] y  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  [38]. El  $\text{La}_2\text{C}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{C}_3$ ,  $\text{LaNi}_2\text{C}$  y el  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ . Una característica común en estos compuestos es que su estructura cristalina carece de un centro de inversión.

El interés de los superconductores sin centro de inversión, recae en la existencia de un acoplamiento espín-órbita antisimétrico (ASOC<sup>1</sup>) [1] que propicia una ruptura del principio de exclusión de Pauli, es decir, se genera una mezcla de espín-singulete y espín-triplete en los electrones que forman los pares de Cooper [50]. Por lo anterior, se espera un comportamiento no convencional, tal como la existencia de nodos en la función de la brecha superconductora; ejemplos de lo anterior es el caso del compuesto  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  [51,52] y el compuesto  $\text{CePt}_3\text{Si}$  [53,54].

---

<sup>1</sup>ASOC: Antisymmetric Spin-Orbit Interaction

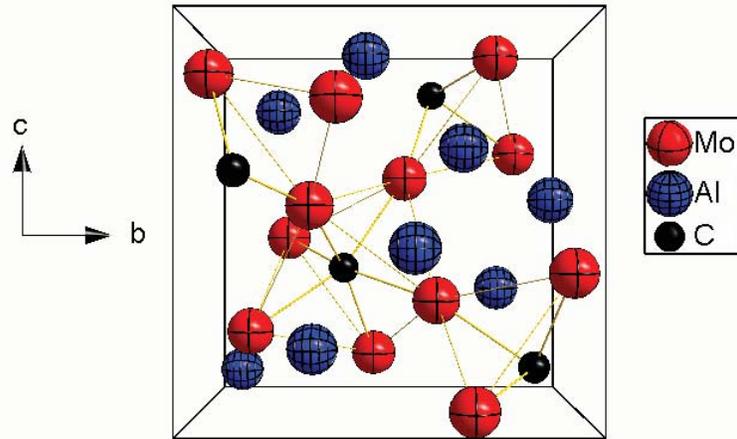


Figura 2-1: Vista tridimensional, en la dirección  $[100]$ , de la celda unitaria del compuesto  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ . La celda unitaria se compone de 24 átomos, 12 átomos de Mo, 8 átomos de Al y 4 átomos de C.

## 2.1. Estructura cristalina

El compuesto en el que se basa el presente trabajo,  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ , cristaliza en una estructura cúbica tipo  $\beta\text{-Mn}$  [55, 56] con grupo espacial  $P4_132$ , la cuál contiene 24 átomos en la celda unitaria distribuidos en 12 átomos de Mo, 8 átomos de Al y 4 átomos de C (figura 2-1). Los átomos de C se encuentran en el centro de octaedros no regulares de  $\text{Mo}_6$  inclinados uno sobre el otro, como se muestra en la figura 2-2. En dicha figura se presenta el arreglo de dos octaedros no regulares que forman los átomos de Mo y C dentro de la estructura cristalina del  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ , puede verse la inclinación de uno respecto al otro. Adicionalmente se observa que el átomo de Mo que une a ambos octaedros está rodeado por 6 átomos de Al. Los parámetros de red  $a$  reportados son de 6.866 Å [38] y 6.863 Å [36].

Dentro del apéndice A, se muestra la celda unitaria del compuesto  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  en diferentes direcciones planares.

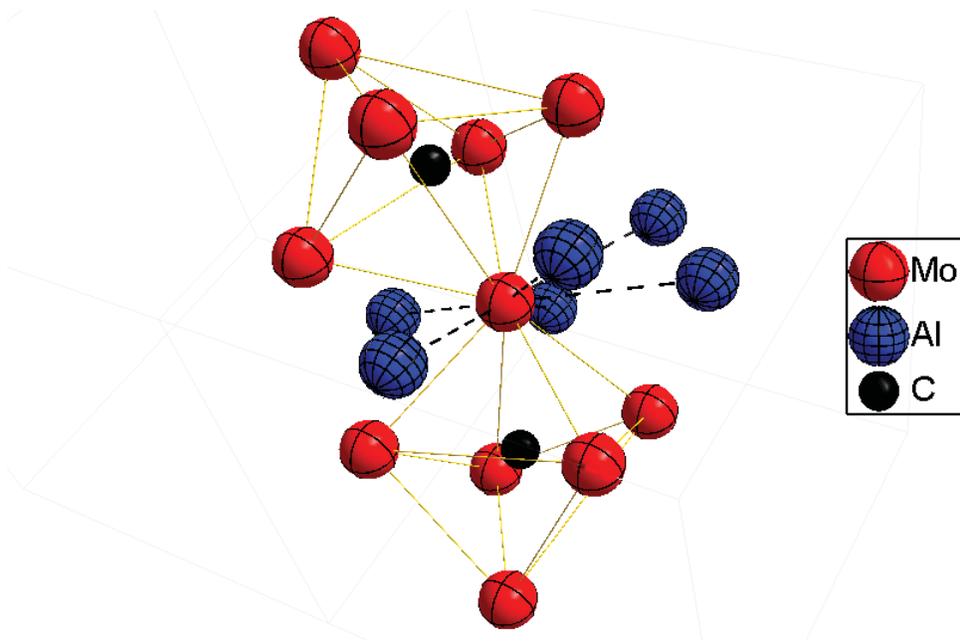


Figura 2-2: Vista tridimensional de dos octaedros formados por un conjunto de 6 átomos de Mo con un átomo de C al centro. El átomo de Mo que une ambos octaedros se encuentra rodeado por 6 átomos de Al.

## 2.2. Propiedades físicas

El estudio de la superconductividad del compuesto  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  se remonta a 1964, cuando Johnston y compañía, encontraron una  $T_C$  de 10 K [57]. Recientemente dicho compuesto ha sido estudiado por Karki y su grupo reportando una  $T_C = 9.2$  K [38], y Bauer reportando una  $T_C = 9.0$  K [36].

Diversos estudios se han realizado para obtener las características principales del estado superconductor y del estado normal del compuesto  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ . Estudios de calor específico han sido realizados por Karki [38] y Bauer [36], reportando un valor de la constante de Sommerfeld  $\gamma = 18.65$  mJ/mol  $\text{K}^2$  y  $\gamma = 17.8$  mJ/mol  $\text{K}^2$ , respectivamente (figura2-3). Los resultados de esos estudios muestran que el comportamiento del calor específico electrónico en el estado superconductor se desvía del modelo que propone la teoría BCS, es decir, depende de la temperatura elevada a una potencia en lugar de un comportamiento de tipo exponencial. Algunos de los parámetros del estado normal y

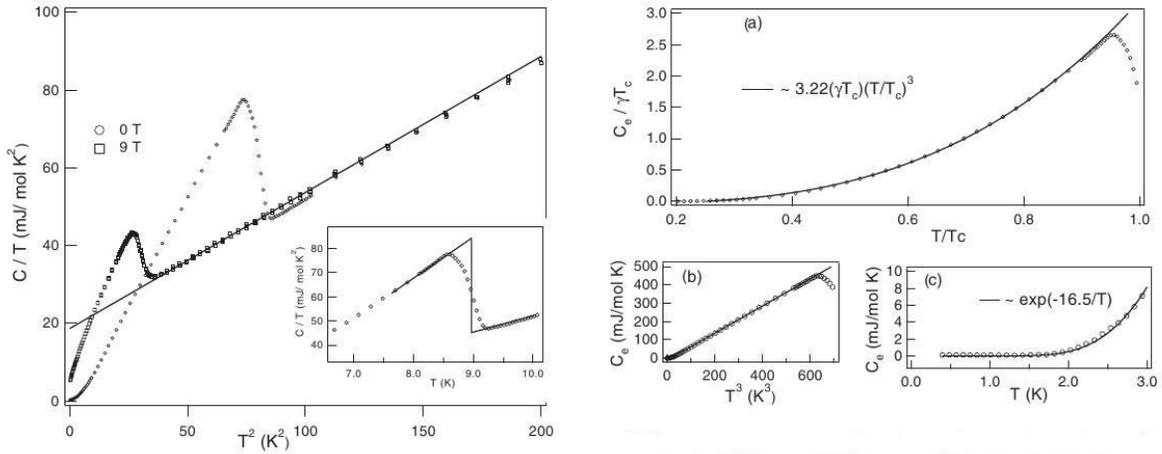


Figura 2-3: Caracterización del compuesto  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  mediante la medición de calor específico a 0 y 9 T. (a) Calor específico electrónico en la fase superconductor como función de la temperatura reducida ( $T/T_c$ ). (b)  $C_e$  vs  $T^3$ . (c)  $C_e$  vs  $T$  para  $T \ll T_c$ . Imágenes tomadas de [38].

superconductor que se han reportado del compuesto  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  se resumen en la tabla 2-1.

Estudios de la densidad de estados electrónicos (DOS por sus siglas en inglés) hechos por Bauer [36], muestran que la mayor contribución a la DOS es por parte de los estados  $4d$  del Mo, quedando el Al y el C con menor contribución (figura 2-4).

El hecho de que la longitud de penetración  $\lambda$ , no dependa de la temperatura por debajo de 0.5 K se considera como una evidencia de la existencia de nodos en la brecha

Tabla 2-1: Parámetros del estado normal y superconductor reportados para el compuesto  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$

| Parámetro                          | Referencia [38] | Referencia [36] |
|------------------------------------|-----------------|-----------------|
| $T_c$ (K)                          | 9.2             | 9               |
| $\gamma$ (mJ/molK <sup>2</sup> )   | 18.65           | 17.8            |
| $\Theta_D$ (K)                     | 338.52          | 315             |
| $\xi(0)_{G-L}$ (Å)                 | 42.3            | 46              |
| $\kappa(0)$                        | 88.56           | 76              |
| $\mu_0 H_C(0)$ (T)                 | 0.14            | 0.146           |
| $\mu_0 H_{C2}(0)$ (T)              | 18.2            | 15.7            |
| $\mu_0 (dH_{C2}/dT)_{T=T_c}$ (T/K) | -2.39           | -3              |
| $\mu_0 H^{Pauli}$ (T)              | 19              | 18.72           |

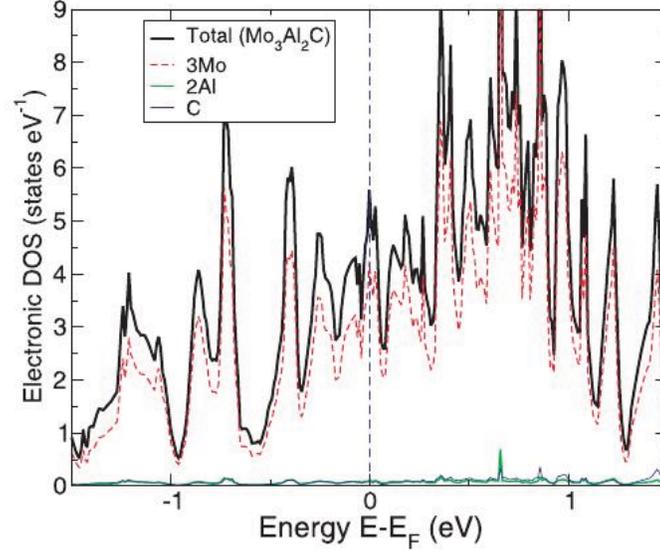


Figura 2-4: Densidad de estados electrónicos (DOS) correspondientes a  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ , en el rango de energía  $\pm 1.5\text{eV}$  alrededor de la energía de Fermi. Puede notarse que la mayor contribución a la DOS es debida al Mo. Imagen tomada de [36].

superconductora del compuesto  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  [58].

Mediciones de resonancia magnética nuclear (NMR por sus siglas en inglés), muestran que el  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  es un compuesto interesante, ya que además de ser un superconductor, a una temperatura alrededor de 130 K se observó una transición de fase en donde se forma una onda de densidad de carga (CDW por sus siglas en inglés) [59–62]. En el estado superconductor mediante medidas de NMR Bauer [36] encontró que el comportamiento de la tasa de relajación  $1/T_1$  en función de la temperatura, va como  $T^5$ . Este comportamiento indica que el compuesto presenta una brecha anisotrópica con una estructura de nodos. Cabe mencionar que una ley de potencias  $T^n$  en el comportamiento de  $1/T_1$ , indica la presencia de líneas de nodos o nodos en la brecha superconductora si  $n = 3$  o  $n = 5$ , respectivamente [63]. Hayashi [64] demostró que cuando  $1/T_1$  es proporcional a  $T^n$  el comportamiento del superconductor no es convencional y que los espines de los pares de Cooper están acoplados en una mezcla de singuletes y tripletes. La tasa de relajación  $1/T_1$ , es la constante que refleja la eficiencia del acoplamiento entre un espín nuclear y

su entorno (red) [65].

# Capítulo 3

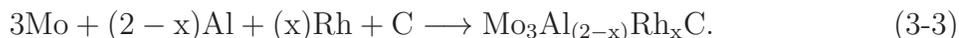
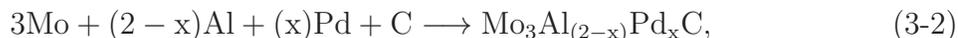
## Métodos experimentales

### 3.1. Síntesis de las muestras

La obtención de las muestras fue por medio de la técnica de fundición por arco. El primer paso del proceso de preparación consistió en pesar las cantidades estequiométricas de los elementos (Balanza electrónica marca Ohaus modelo AP250D), siguiendo la siguiente reacción,



para el caso de las muestras de  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ . Para las muestras impurificadas con Pd y Rh, se siguieron las siguientes reacciones respectivamente,



dichas reacciones se siguieron para  $x=0.000, 0.025, 0.050, 0.075$  y  $0.100$ .

Se agregó un 20 % de exceso de Al para compensar las pérdidas por evaporación debido al bajo punto de fusión de dicho material ( $660.3^\circ\text{C}$ ). Los reactivos utilizados fueron Mo (STREM CHEMICALS, polvo pureza 99.95 %), Al (PURATRONIC Alfa Aesar, shots

4-8mm pureza 99.999 %), C (ALDRICH Chemicals, polvo pureza 99.95 %), Pd (STREM CHEMICALS, polvo pureza 99.95 %) y Rh (ESPI, polvo pureza 3N5).

Una vez que se tenían pesados los polvos, se mezclaban en un mortero de ágata para posteriormente colocarlos en un pistón y compactarlos con una presión de aproximadamente 1GPa (Prensa hidráulica ERKCO, modelo PH-21T).

El horno de arco utilizado para la síntesis de las muestras es un Materials Research Furnace. Dicho horno cuenta con una bomba de vacío Yellow Jacket SuperEvac – Pump y una fuente de poder marca Miller Gold Star 302. El horno cuenta con un sistema de enfriamiento a base de agua. El procedimiento para el fundido de las muestras es el siguiente, como primer paso se coloca la pastilla en un crisol de Cu dentro de la cámara de reacción del horno. Posteriormente se realiza un proceso de purgado de la cámara. Este proceso consiste en hacer un vacío de aproximadamente -25 kPa respecto a la presión atmosférica, para luego llenarla con Ar de alta pureza (INFRA,99.999 %). Este proceso se repite 3 veces para garantizar la ausencia de O dentro de la cámara y evitar con ello la formación de óxidos en las muestras. Una vez purgada la cámara se dejaba un flujo de Ar dentro de ésta, de manera tal que la presión se mantuviera en 5 kPa. Hecho lo anterior se enciende el equipo y se ajusta la corriente en aproximadamente 25 A, el plasma se genera por medio de una punta de W, al hacer contacto ésta con el crisol de Cu. A continuación se procede a fundir la pastilla, ello acercando el plasma a ésta por un tiempo aproximado de 10 segundos, posteriormente se retira el plasma y se deja enfriar la muestra obtenida. Como siguiente paso se apaga el equipo, se saca el crisol de cobre y se voltea la muestra. A continuación se repiten todos los pasos anteriores para fundir nuevamente la muestra con la finalidad de obtener la mayor homogeneidad posible.

## 3.2. Caracterización de las muestras

### 3.2.1. Caracterización estructural

Para la caracterización estructural de las muestras, se tomó una parte de las mismas y se pulverizó usando un mortero de ágata. Este polvo se utilizó para realizar un estudio de difracción de rayos X utilizando el método de polvos [66]. La obtención de los difractogramas de rayos X se hizo por medio de un difractómetro marca Siemens modelo D5000, utilizando una lámpara de radiación de Co  $K_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 1.789 \text{ \AA}$ ). Los difractogramas fueron obtenidos en la región  $2\theta$ , de  $20^\circ$  a  $110^\circ$ , con un paso de  $0.015^\circ$  así como un tiempo de paso de 2.34 s, con lo que se tiene un total de 20000 cuentas en un tiempo de 13 hrs. Para obtener información de la estructura cristalina de las muestras se hizo un refinamiento de los difractogramas obtenidos aplicando el método de Rietveld. El refinamiento se realizó mediante el programa MAUD<sup>1</sup> en su versión 2.33 del año 2011 [67](cita a solicitud de los creadores).

### 3.2.2. Caracterización magnética

El estudio de las propiedades magnéticas de las muestras se realizaron mediante un magnetómetro basado en un SQUID<sup>2</sup> marca Quantum Design modelo MPMS-5<sup>3</sup>. Un SQUID es un dispositivo muy sensible que mide indirectamente los campos magnéticos. Este dispositivo se compone de una espiral cerrada superconductora con una o dos uniones Josephson en el camino de la corriente eléctrica de la espira. Las muestras se mueven a través de un sistema de bobinas detectoras, este movimiento induce una corriente eléctrica en las bobinas debido al cambio del momento magnético de la muestra. Las bobinas están acopladas inductivamente con el SQUID que funciona como un convertidor de corriente-voltaje muy sensible. Las variaciones de corriente eléctrica en las bobinas producen variaciones en el voltaje de salida del SQUID, dichas variaciones son

<sup>1</sup>Programa MAUD: <http://www.ing.unitn.it/maud/>

<sup>2</sup>SQUID: Superconducting Quantum Interference Device.

<sup>3</sup>MPMS: Magnetic Property Measurement System.

proporcionales a el momento magnético de la muestra.

El MPMS es un equipo que permite medir la magnetización de muestras pequeñas alcanzando temperaturas de hasta 2 K y campos magnéticos de 5 T. Este equipo tiene una resolución en la magnetización de  $1 \times 10^{-9}$  emu (electromagnetic units) y de 0.01 K para la temperatura. Debido a que las propiedades de interés de los compuestos en estudio se encuentra a temperaturas bajas las mediciones magnéticas se realizaron en un intervalo entre 2 y 10 K, con un campo magnético aplicado de 20 Oe.

Para medir el momento magnético de una muestra, ésta se coloca una vez pesada, dentro de una cápsula de gelatina y a su vez la cápsula es introducida en un popote de plástico, de tal forma que al realizar la medición la muestra tiene un entorno simétrico, esto permite que se cancelen mayoritariamente las contribuciones magnéticas del popote y la cápsula. Las mediciones se realizaron en el modo ZFC<sup>4</sup> y FC<sup>5</sup>. El modo ZFC consiste en enfriar la muestra hasta la mínima temperatura que alcanza el equipo sin la aplicación de un campo magnético. Una vez alcanzada la mínima temperatura se aplica un campo magnético, posteriormente se eleva la temperatura gradualmente mientras se recolectan los datos del momento magnético y la temperatura. El modo FC consiste en enfriar nuevamente la muestra hasta la temperatura deseada, con la presencia de un campo magnético mientras los datos son recabados.

### 3.2.3. Caracterización eléctrica

Las mediciones de resistencia eléctrica ( $R$ ) se realizaron empleando un equipo comercial denominado PPMS<sup>6</sup> de la marca Quantum Design. El método empleado para medir la resistencia eléctrica es conocido como el método de cuatro terminales. El método de cuatro terminales o método de Kelvin consiste en colocar cuatro contactos óhmicos sobre la muestra, generalmente utilizando alambres de Cu pegados con pintura de Ag (High Purity Silver Paint-SPI Supplies). Dos electrodos son colocados en los extremos de la

---

<sup>4</sup>ZFC: Zero-Field-Cooled.

<sup>5</sup>FC:Field-Cooled.

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

muestra y en ellos el equipo aplica una corriente AC, en el presente trabajo la corriente aplicada fue de 4 mA. Los otros dos electrodos se colocan entre los anteriores y permiten al equipo medir la caída de potencial generada por la corriente aplicada, teniendo por ende el valor de  $R$ . Este método permite minimizar el efecto de la resistencia de los contactos, en primer lugar debido a que los contactos de corriente quedan excluidos de la malla de medición de voltaje, y en segundo lugar a que la corriente por los contactos de medición de voltaje es casi nula debido a la alta resistencia interna del instrumento de medición de voltaje ( $\sim 10\text{M}\Omega$ ), permitiendo despreciar la caída de potencial entre ellos. Las medidas se realizaron desde temperatura ambiente hasta 2 K. Para determinar el campo crítico superior ( $H_{C2}$ ) se hicieron medidas de  $R$  vs  $T$  aplicando un campo magnético ( $H$ ). Los campos empleados fueron de 0, 10, 30, 50, 70 y 90 kOe.

### 3.2.4. Calor específico

Las medidas de calor específico ( $C_P$ ) se realizaron empleando el PPMS con la opción para medir ésta propiedad. Las mediciones de calor específico se obtuvieron desde temperatura ambiente hasta 2 K, sin un campo magnético aplicado. Para dichas mediciones se prepararon las muestras con dimensiones que permitieran colocarlas en un área de  $9\text{ mm}^2$ . La superficie de la muestra que iba a estar en contacto con el soporte se pulió para que el contacto térmico entre la muestra y el soporte fuera lo mejor posible. Entre la muestra y el soporte de la misma se colocaba un poco de grasa APIEZON N para asegurar el contacto térmico. Durante una medición, el sistema aplica a la muestra una cantidad de calor de manera constante durante un tiempo fijo, este periodo de calentamiento es seguido por un periodo de enfriamiento con la misma duración que el anterior, todo ello mientras se monitorea el cambio que resulta en la temperatura. Es importante comentar que antes de medir el  $C_P$  de una muestra, se tiene que medir el soporte en el cual se coloca la muestra incluyendo la grasa que se empleará para pegar la muestra. El programa de adquisición de datos resta automáticamente esta contribución, de tal forma que se tiene el valor absoluto de  $C_P$  de la muestra.

# Capítulo 4

## Resultados y discusión

### 4.1. Sistema $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$

#### Difracción de rayos X

La caracterización estructural de las muestras se realizó mediante la difracción de rayos X con el método de polvos [9, 10]. La identificación de las fases se hizo por medio de la comparación de los difractogramas con la base de datos ICSD<sup>1</sup> PDF<sup>2</sup>-2. Para dicho propósito se hizo uso del programa Match<sup>3</sup>. Para el refinamiento de los difractogramas mediante el método de Rietveld, se consideró una estructura cúbica de tipo  $\beta$ -Mn [56] y un grupo espacial  $P4_132$  (No. 123).

En la figura 4-1, se presentan los difractogramas de rayos X obtenidos para las muestras de  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$ , con cantidades nominales de Pd de  $x=0.000$ ,  $0.025$ ,  $0.050$ ,  $0.075$  y  $0.100$ . En el análisis de los patrones de difracción se encontró que las muestras presentan dos fases adicionales:  $\text{Mo}_2\text{C}$  (clave fase  $\text{Mo}_2\text{C}$  : ICSD 03-065-8766) y  $\text{Mo}_3\text{Al}_8$  [68] (clave fase  $\text{Mo}_3\text{Al}_8$  : ICSD 03-065-6867). Dichas impurezas se trataron de eliminar variando las condiciones bajo las cuales se sintetizaron las muestras en el horno de arco; dichas condiciones fueron el número de ataques a las muestras y la duración de cada uno

---

<sup>1</sup>ICSD:Inorganic Crystal Structure Database Data.

<sup>2</sup>PDF:Powder Diffraction File

<sup>3</sup><http://www.crystalimpact.com/match/>

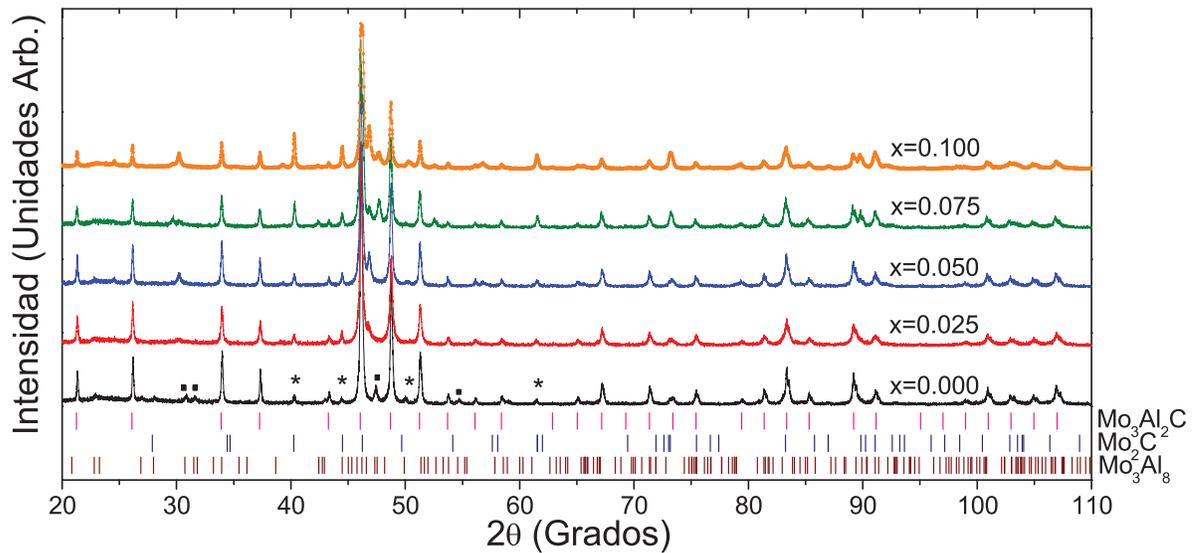


Figura 4-1: Difractogramas de las muestras  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$ , con  $x=0.000$ ,  $0.025$ ,  $0.050$ ,  $0.075$  y  $0.100$ . Los picos marcados con un pequeño asterisco y cuadrado, corresponden a las impurezas de  $\text{Mo}_2\text{C}$  y  $\text{Mo}_3\text{Al}_8$  respectivamente. Las barras verticales, que se observan en la parte inferior, indican los ángulos de las reflexiones correspondientes al compuesto  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ , así como de las impurezas  $\text{Mo}_2\text{C}$  y  $\text{Mo}_3\text{Al}_8$ .

de ellos. Cabe mencionar que la fase  $\text{Mo}_2\text{C}$  ha sido reportada como superconductor, con una temperatura de transición  $T_C \sim 3\text{K}$  [69,70]. La aparición de dichas fases como impurezas, se refleja en la mayoría de los trabajos reportados relacionados al compuesto  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  [36,38,58,60].

Un acercamiento a la región  $2\theta$  entre  $33^\circ$  y  $39^\circ$  (figura 4-2), permite ver un ligero desplazamiento de las reflexiones correspondientes a los planos  $(0\ 1\ 2)$  y  $(1\ 1\ 2)$ . El desplazamiento es hacia ángulos menores conforme se incrementa la cantidad nominal de Pd, lo que sugiere un incremento del parámetro de red,  $a$ , de la estructura cristalina. Lo anterior es un indicio de la incorporación del Pd en la estructura cristalina del compuesto  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ , ya que el radio atómico de Pd ( $1.28\ \text{\AA}$ ) [71], es más grande en comparación al radio de Al ( $1.25\ \text{\AA}$ ) [71].

Mediante el refinamiento del difractograma del compuesto sin impurificar (figura 4-3), se encuentra que el parámetro de red  $a=6.8661(2)\ \text{\AA}$ , es consistente con los valores reportados en diversos trabajos [36,38,57]. En la figura 4-3 se observa que las posiciones

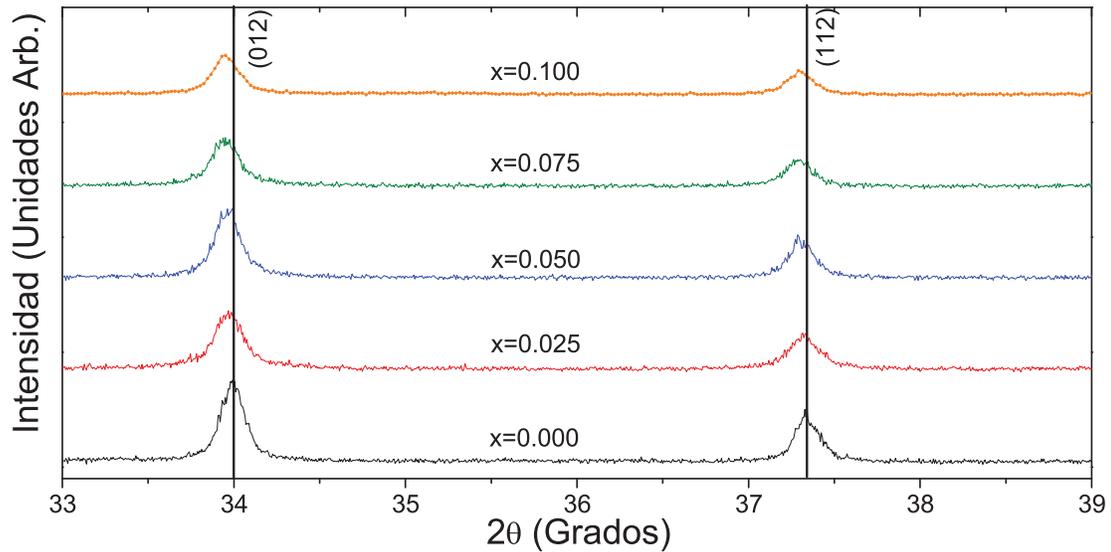


Figura 4-2: Región  $2\theta$  ( $33^\circ - 39^\circ$ ) de los patrones de difracción correspondientes al sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$ . Se observa un desplazamiento de las reflexiones hacia ángulos menores, lo que indica un incremento en el parámetro de red de la estructura cristalina.

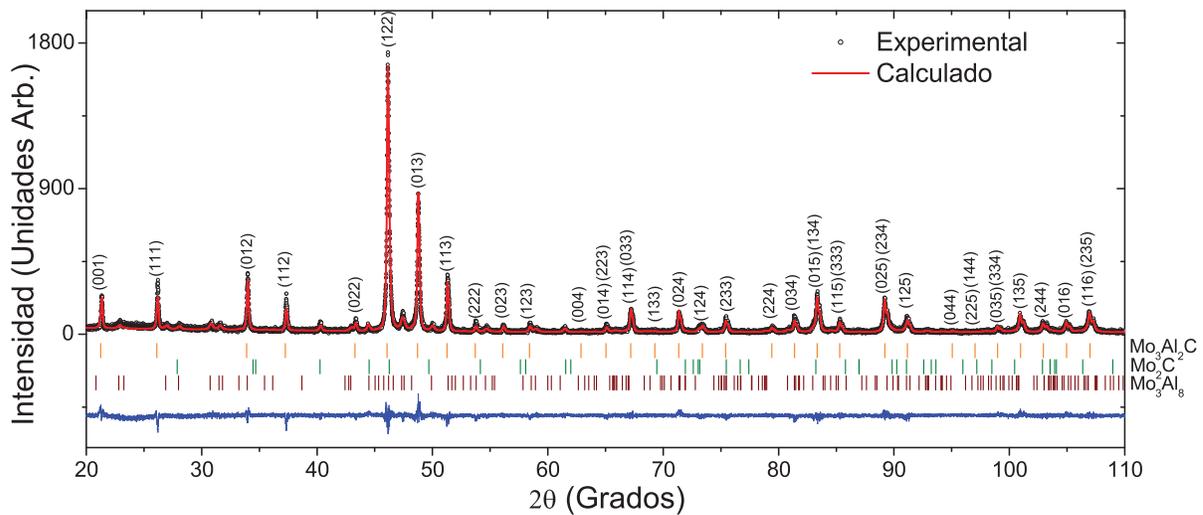


Figura 4-3: Refinamiento del difractograma de la muestra del compuesto  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ . Se indican los índices de Miller correspondientes a los planos de las reflexiones del compuesto, los ángulos de difracción correspondientes al compuesto  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  y las impurezas  $\text{Mo}_2\text{C}$  y  $\text{Mo}_3\text{Al}_8$  (barras verticales), así como la diferencia entre el patrón experimental y el calculado (línea inferior azul).

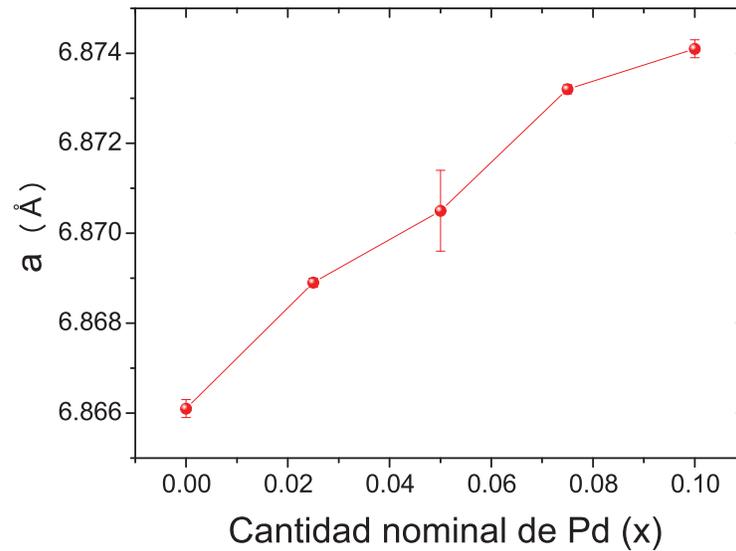


Figura 4-4: Parámetro de red  $a$ , como función de la cantidad nominal de Pd.

de las reflexiones del patrón experimental corresponden con las posiciones reportadas en la base de datos antes mencionada (clave fase  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  : ICSD 03-065-3346). La figura también muestra el refinamiento Rietveld (línea roja), la diferencia entre el patrón experimental y el obtenido del refinamiento (línea inferior de color azul), los índices de Miller asociados a los planos y los ángulos correspondientes a las reflexiones producidas por las impurezas detectadas. El refinamiento se realizó manteniendo las posiciones en  $x$  de los átomos de Mo y las correspondientes  $x$ ,  $y$  y  $z$  de los átomos de C, ello ya que dichas condiciones fueron las que arrojaron los mejores resultados en función de los parámetros de confiabilidad de los refinamientos.

En la tabla 4-1 se reportan los parámetros de red y los porcentajes de impurezas obtenidos a partir de los refinamientos. Como puede observarse, el valor del parámetro de red se incrementa a la par de la cantidad nominal de Pd. En la figura 4-4, se observa de forma gráfica este comportamiento. Se puede considerar de ésta gráfica que la variación del parámetro de red en función del contenido nominal de Pd es aproximadamente lineal, lo cual sugiere que cumple la ley de Vegard [72] en cierto grado. En cuanto al porcentaje

Tabla 4-1: Parámetro de red  $a$ , volumen de la celda  $V$  y % en peso de las fases identificadas en las muestras del sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$ 

| Muestra   | $a$ (Å)   | $V$ (Å <sup>3</sup> ) | $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ (%) | $\text{Mo}_2\text{C}$ (%) | $\text{Mo}_3\text{Al}_8$ (%) |
|---|-----------|-----------------------|--------------------------------------|---------------------------|------------------------------|
| $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$                        | 6.8661(2) | 324.1251(2)           | 90.00                                | $3.28 \pm 0.56$           | $6.72 \pm 0.34$              |
| $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.975}\text{Pd}_{0.025}\text{C}$ | 6.8689(1) | 324.0869(1)           | 87.99                                | $8.97 \pm 0.14$           | $3.04 \pm 0.59$              |
| $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.950}\text{Pd}_{0.050}\text{C}$ | 6.8705(9) | 324.3093(9)           | 85.49                                | $9.36 \pm 0.12$           | $5.15 \pm 0.28$              |
| $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.925}\text{Pd}_{0.075}\text{C}$ | 6.8732(1) | 324.6960(1)           | 81.77                                | $11.99 \pm 0.16$          | $6.24 \pm 0.42$              |
| $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.900}\text{Pd}_{0.100}\text{C}$ | 6.8741(2) | 324.8278(2)           | 79.66                                | $11.11 \pm 0.46$          | $9.23 \pm 0.68$              |

de las impurezas presentes en  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$  la tabla 4-1, muestra como el porcentaje de impurezas aumenta conforme se incrementa la cantidad nominal de Pd. Las gráficas de los refinamientos correspondientes a las muestras impurificadas con Pd se encuentran en el apéndice B.

En la tabla 4-2, se presentan las posiciones de los átomos en la estructura  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  obtenidas a partir de los refinamientos utilizando la notación de Wyckoff, así como las posiciones reportadas por Bauer [36] para el compuesto sin impurificar. Las posiciones de Mo en  $x$ , y las correspondientes al C en  $x, y$  y  $z$  fueron fijas durante el refinamiento. La modificación que se encuentra de las posiciones de los átomos de Al, al parecer es efecto de la incorporación del Pd en dichas posiciones. El factor de ocupación reportado, nos indica una reducción de la ocupación en las posiciones de Al a medida que la cantidad nominal de Pd se incrementa. La información obtenida a partir de los refinamientos, refleja una modificación de la estructura cristalina del compuesto  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  como efecto de la incorporación del Pd en las muestras.

Las modificaciones que se observan en las posiciones de los átomos de Mo, pueden asociarse a una distorsión de los octaedros irregulares contenidos en la estructura cristalina de  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ , los cuales están conformados por 6 átomos de Mo y un átomo de C (figura 2-2). La modificación de los octaedros, conforme la cantidad nominal de Pd se incrementa en las muestras, puede corroborarse con las distancias interatómicas,  $d$ , reportadas en la tabla C-1 dentro del apéndice C. De acuerdo a dichos datos, puede verse en general una expansión de las longitudes interatómicas entre los átomos de Mo y C (Mo-C), así como

Tabla 4-2: Posiciones atómicas, en Å, de los elementos en la celda unitaria del sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$ 

| Muestra   | Átomo | Sitio<br>(Wyckoff) | $x$       | $y$       | $z$       | Ocupación |
|---|-------|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$<br>Ref. [36]           | Mo    | 12d                | 0.125     | 0.2025(2) | 0.4525(2) |           |
|   | Al    | 8c                 | 0.068(1)  | 0.068(1)  | 0.068(1)  |           |
|   | C     | 4a                 | 0.375     | 0.375     | 0.375     |           |
| $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$                        | Mo    | 12d                | 0.125     | 0.205     | 0.456     | 0.911(1)  |
|   | Al    | 8c                 | 0.0686(3) | 0.0686(3) | 0.0686(3) | 0.988(1)  |
|   | C     | 4a                 | 0.375     | 0.375     | 0.375     | 0.924(1)  |
| $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.975}\text{Pd}_{0.025}\text{C}$ | Mo    | 12d                | 0.125     | 0.2050(2) | 0.456     | 0.986(6)  |
|   | Al    | 8c                 | 0.0703(4) | 0.0703(4) | 0.0703(4) | 0.987(7)  |
|   | C     | 4a                 | 0.375     | 0.375     | 0.375     | 0.85(2)   |
| $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.950}\text{Pd}_{0.050}\text{C}$ | Mo    | 12d                | 0.125     | 0.2050(4) | 0.456     | 0.924(6)  |
|   | Al    | 8c                 | 0.0692(4) | 0.0692(4) | 0.0692(4) | 0.977(6)  |
|   | C     | 4a                 | 0.375     | 0.375     | 0.375     | 0.82(2)   |
| $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.925}\text{Pd}_{0.075}\text{C}$ | Mo    | 12d                | 0.125     | 0.2050(2) | 0.456(2)  | 0.71(4)   |
|   | Al    | 8c                 | 0.0688(4) | 0.0688(4) | 0.0688(4) | 0.941(7)  |
|   | C     | 4a                 | 0.375     | 0.375     | 0.375     | 1.0       |
| $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.900}\text{Pd}_{0.100}\text{C}$ | Mo    | 12d                | 0.125     | 0.2022(5) | 0.453     | 0.9939(2) |
|   | Al    | 8c                 | 0.0610(1) | 0.0610(1) | 0.0610(1) | 0.95(2)   |
|   | C     | 4a                 | 0.375     | 0.375     | 0.375     | 0.70(6)   |

Tabla 4-3: Residuo esperado  $R_{exp}$ , perfil de peso  $R_{wp}$ , factor de Bragg  $R_B$  y bondad del ajuste  $\chi^2$  del sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$ 

| Muestra   | $R_{exp}$ (%) | $R_{wp}$ (%) | $\chi^2$ |
|---|---------------|--------------|----------|
| $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$                        | 15.78         | 19.03        | 1.21     |
| $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.975}\text{Pd}_{0.025}\text{C}$ | 17.81         | 19.49        | 1.09     |
| $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.950}\text{Pd}_{0.050}\text{C}$ | 18.20         | 21.32        | 1.17     |
| $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.925}\text{Pd}_{0.075}\text{C}$ | 17.93         | 23.73        | 1.32     |
| $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.900}\text{Pd}_{0.100}\text{C}$ | 18.68         | 23.55        | 1.26     |

de las distancias entre los átomos de Mo (Mo–Mo), lo anterior conforme la cantidad nominal de Pd se incrementa. Lo anterior va de acuerdo con el incremento del parámetro de red  $a$ . La modificación de este tipo de arreglos en este tipo de estructura cristalina, se ha vinculado con una disminución de la  $T_C$  [73]. Un estudio del sistema superconductor sin simetría de inversión  $\text{Li}_2(\text{Pd}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{B}$ , señala que la modificación de los octaedros  $(\text{Pd}, \text{Pt})_6\text{B}$  puede estar asociada a la reducción en la  $T_C$  del compuesto  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ , respecto a la  $T_C$  del compuesto  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  [74, 75], que es isoestructural con el  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ .

La tabla 4-3 muestra los parámetros considerados como criterios de ajuste obtenidos para cada uno de los refinamientos. De acuerdo a Young [13], la  $\chi^2$  permite determinar que tan bueno es el ajuste del patrón experimental respecto al calculado. Young considera un ajuste satisfactorio si  $1.0 < \chi^2 < 1.3$ . También menciona que la presencia de valores altos en el factor  $R_{wp}$ , puede deberse a que el modelo estructural empleado es pobre. Por otra parte McCusker [76], menciona que si el factor  $R_{exp}$  es grande, esto podría indicar que la recolección de datos fue rápida, aunque para ello McCusker considera que en este caso la bondad del ajuste  $\chi^2$  deberá ser menor a 1. Al utilizar el criterio de Young respecto a la bondad del ajuste  $\chi^2$ , los refinamientos pueden considerarse satisfactorios.

### Mediciones magnéticas

En la figura 4-5 se muestran las curvas de magnetización como función de la temperatura de las muestras  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$  con los diferentes contenidos nominales de Pd. En la figura 4-5(a), se muestra la curva de magnetización como función de la temperatura para el compuesto  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ . La  $T_C$  estimada a partir de dicha gráfica muestra un valor de 9.12 K, valor que es consistente a lo reportado en diversos trabajos [36,38,57,58,60,77]. Para la determinación de la temperatura crítica en las mediciones de magnetización, se considera la intersección entre las rectas  $M = 0$  y la que resulta de un ajuste lineal de los datos en la transición superconductor, a la temperatura crítica obtenida por dicho criterio se le denomina como  $T_{C(\text{onset})}$ . Es notable que las medidas de  $M$  vs  $T$  no reflejan la presencia de la impureza superconductor  $\text{Mo}_2\text{C}$  ( $T_C \sim 3$  K).

La figura 4-6(a) muestra las curvas de  $M$  vs  $T$  del conjunto de medidas del sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{2-x}\text{Pd}_x\text{C}$ , con cantidades nominales de Pd:  $x=0.000, 0.025, 0.050, 0.075$  y  $0.100$ . En esta gráfica se puede observar con claridad como cambia la transición superconductor con el contenido de Pd; la temperatura de transición decae a medida que se incrementa la cantidad nominal de Pd en las muestras, desde 9.01 K para la muestra del compuesto sin Pd hasta 8.38 K para la muestra correspondiente a  $x=0.100$ . Dicho comportamiento es presentado en la figura 4-6(b), ahí se puede observar que la dependencia es aproximadamente lineal, bajo esta consideración un ajuste lineal indica que la  $T_C$  disminuye 0.074 K por cada 0.01 de contenido nominal de Pd. El hecho de que el tamaño del parámetro de red  $a$  se incremente al substituir el Al con Pd implica una presión negativa que produce una disminución de la  $T_C$ . Se ha reportado que al aplicar una presión externa en el  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ , de hasta 25 kbar, se logra que la  $T_C$  se incremente hasta 9.35 K [36]. Los resultados obtenidos en el  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$ , respecto al efecto de la substitución de Al con Pd sobre  $a$  y la  $T_C$ , pueden ser relacionados a través del contenido nominal de Pd. La figura 4-7 permite visualizar de manera gráfica el comportamiento de  $T_C$  como función de  $a$ . Podemos observar que un incremento en  $a$  conlleva a un descenso en  $T_C$ . Como se mencionó antes, el incremento de  $a$  genera una presión negativa dentro de la estructura

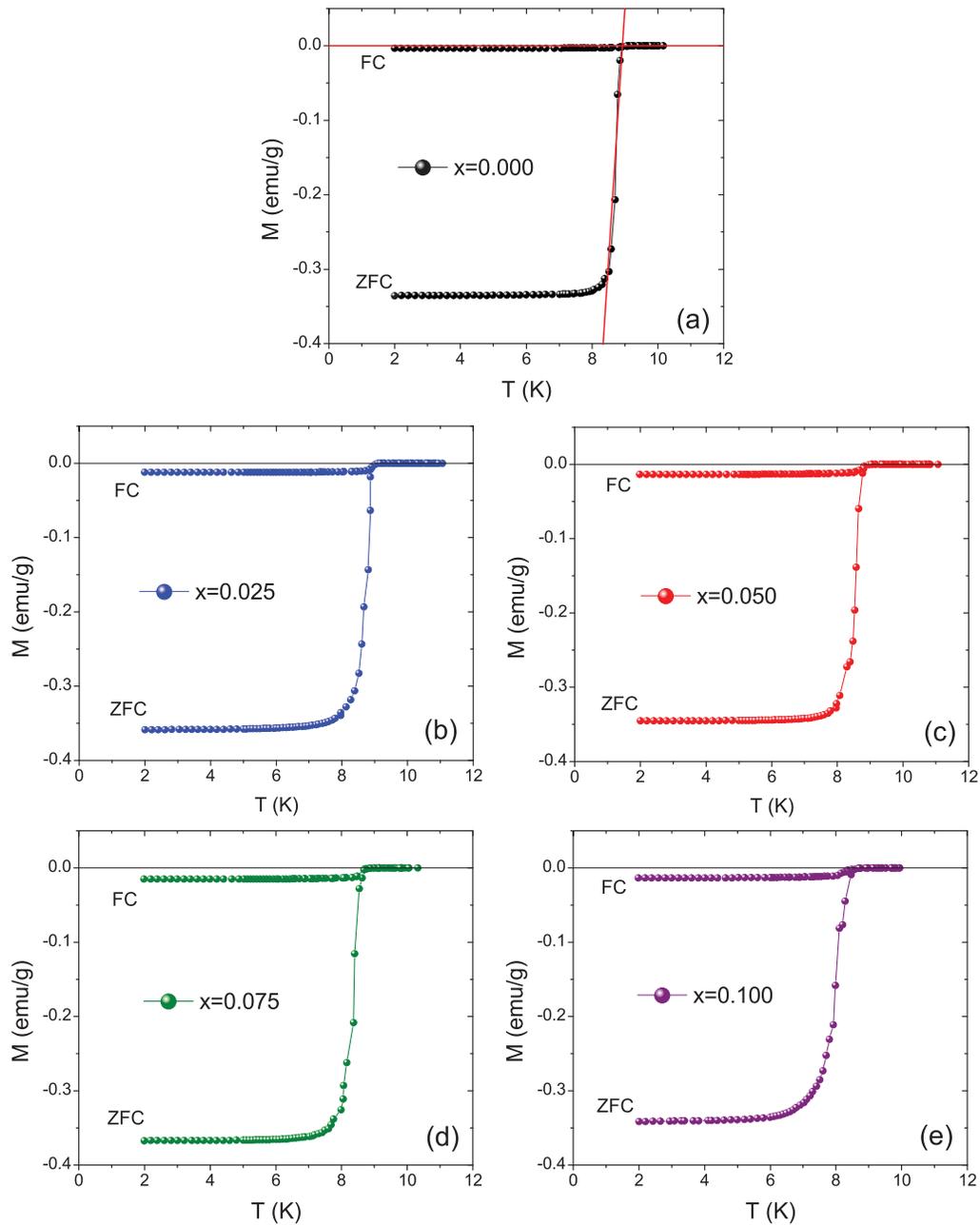


Figura 4-5: Curvas de magnetización  $M$  como función de la temperatura  $T$ , correspondientes al sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$ , con los diferentes contenidos de Pd. Las mediciones se hicieron en la modalidad de ZFC y FC con presencia de campo magnético de 20 Oe. En (a) se ilustra la forma en que se determinó la temperatura de transición  $T_{C(onset)}$ ; ésta es definida por la intersección de las rectas  $M = 0$  y la que resulta de un ajuste lineal de los datos en la transición superconductor.

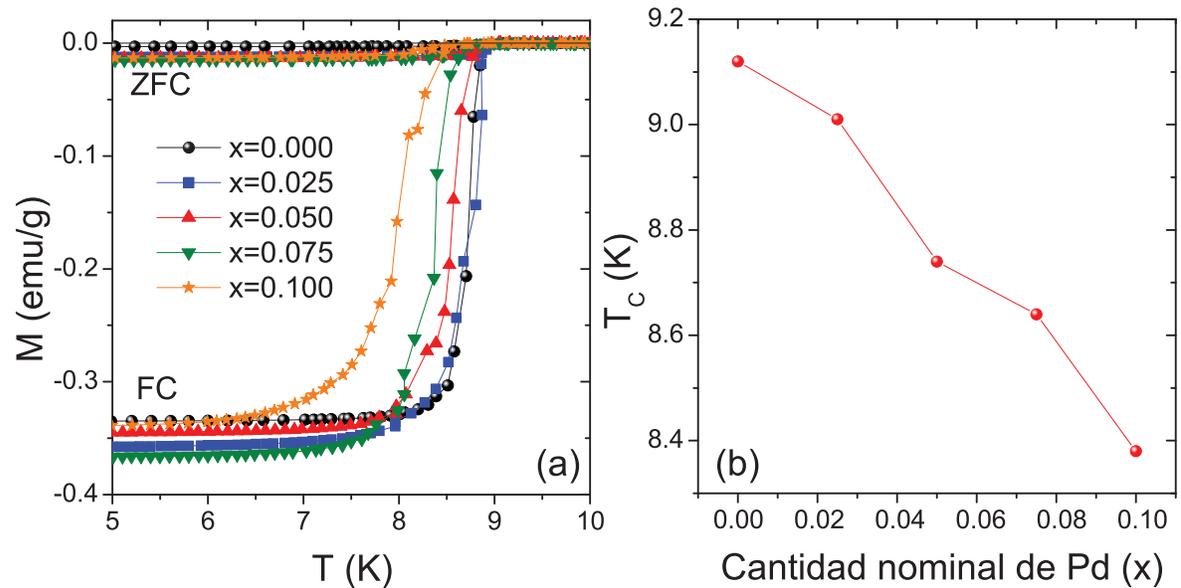


Figura 4-6: (a) Curvas de magnetización  $M$  como función de la temperatura  $T$ , para el sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{2-x}\text{Pd}_x\text{C}$ . (b)  $T_c$  como función de la cantidad nominal de Pd.

cristalina produciendo un efecto inverso a la aplicación de una presión externa [78].

La baja expulsión de campo en el estado Meissner (FC) que presentan las muestras, se ha explicado que es debido a flujo magnético atrapado dentro de la muestra, lo cuál es común en compuesto superconductores intermetálicos [79]. Este comportamiento lo presentan, por ejemplo, el  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  [80],  $\text{Mg}_{10}\text{Ir}_{19}\text{B}_{16}$  [81] y el sistema  $\text{Li}_2\text{B}(\text{Pd}_{(1-x)}\text{Pt}_x)_3$  [79]. Dicho comportamiento se asocia a las imperfecciones estructurales o defectos en la red, los cuales impiden la expulsión total del campo aplicado.

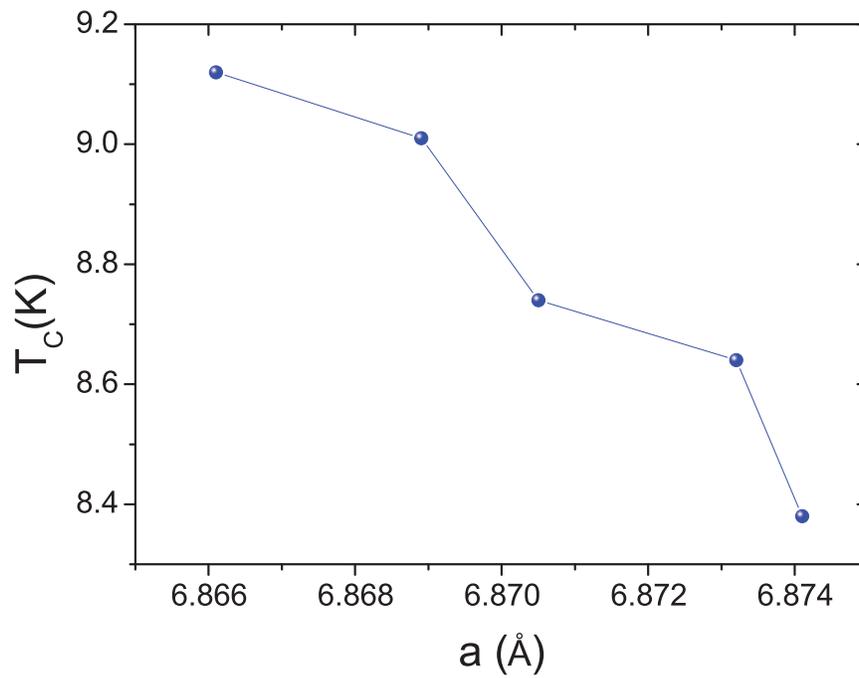


Figura 4-7:  $T_C$  como función del parámetro de red  $a$ . Los valores de  $T_C$  corresponden a los obtenidos en las medidas de magnetización como función de la temperatura.

## Mediciones de resistencia eléctrica

La determinación de la temperatura crítica en las mediciones de resistencia eléctrica como función de la temperatura, fue tomando el punto medio de la transición. En la figura 4-8(a) se muestra la resistencia normalizada con el valor de  $R$  a 10 K del sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$  para los diferentes contenidos de Pd. Al igual que con las medidas de magnetización se observa una disminución del valor de la temperatura crítica a medida que la cantidad de Pd se incrementa. La  $T_C$  se reduce de 9.01 K para el compuesto con  $x=0.000$ , hasta los 8.67 K correspondientes a la muestra con la cantidad nominal de Pd  $x=0.100$ . La figura 4-8(b) presenta la gráfica de la  $T_C$  en función del contenido de Pd. La  $T_C$  de la muestra sin Pd es similar a los valores reportados [36, 38, 82].

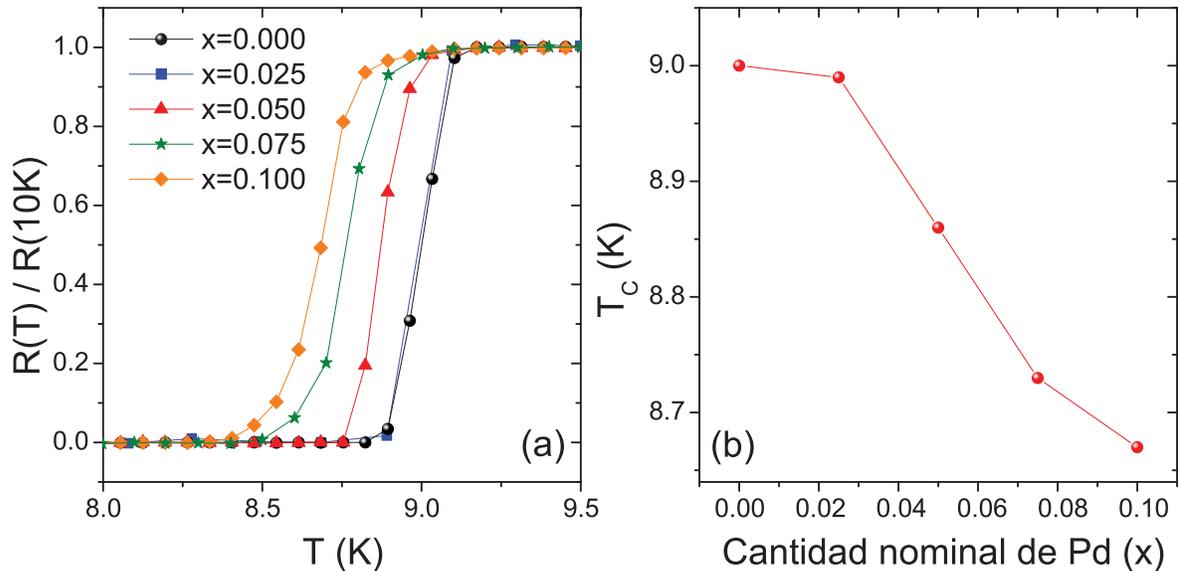


Figura 4-8: (a) Resistencia eléctrica normalizada al valor de la resistencia a 10 K como función de la temperatura, en ausencia de campo magnético. Medidas correspondientes al sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$ . (b)  $T_C$  como función de la cantidad nominal de Pd.

Mediciones de la resistencia eléctrica como función de la temperatura y de campo magnético ( $\mu_0 H = 0, 1, 3, 5, 7$  y  $9$  T) permiten determinar el campo crítico superior en

función de la temperatura,  $\mu_0 H_{C2}(T)$ . La figura 4-9 muestra la variación de la resistencia en función de la temperatura y del campo magnético para las muestras del sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$ . Además de conocer el comportamiento de  $\mu_0 H_{C2}(T)$  es de interés determinar el campo crítico superior a  $T = 0$  K,  $\mu_0 H_{C2}(0)$ . Este campo crítico se determinó de dos maneras. En la primera, los datos experimentales de  $\mu_0 H_{C2}(T)$  (símbolos figura 4-10) se ajustan usando la ecuación de Ginzburg-Landau (G-L) (ecuación 1-36). Los ajustes hechos con dicha ecuación se muestran en la figura 4-10 como líneas continuas.

La segunda manera de determinar  $\mu_0 H_{C2}(0)$  es mediante la ecuación propuesta por Werthamer-Helfand-Hohenberg (ecuación 1-37). Como se mencionó en el capítulo 1, ésta ecuación únicamente depende de la pendiente de  $\mu_0 H_{C2}(T)$  cercana a la  $T_C$ , los valores determinados de la pendiente se presentan en la tabla 4-4. En la figura 4-11 se grafica  $\mu_0 H_{C2}(0)$  en función del contenido de Pd, determinado mediante la teoría de G-L y la ecuación WHH. Se puede observar que los valores de  $H_{C2}(0)$  determinados con G-L son mayores que los determinados con WHH, pero ambos siguen la misma tendencia. Es notable que hay un incremento de  $H_{C2}(0)$  para  $x=0.025$  comparado con el valor obtenido de la muestra con  $x=0.000$ , dicho cambio coincide con el comportamiento de la  $T_C$  en las medidas de calor específico que se presentan en la siguiente sección. En dichas mediciones la  $T_C$  del compuesto sin impurificar es menor respecto a la de la muestra con  $x=0.025$ .

A partir de los valores obtenidos de  $H_{C2}(0)$  con la ecuaciones de G-L y WHH y utilizando la ecuación 1-20, se determinó la longitud de coherencia  $\xi(0)$  para cada caso, los valores obtenidos se incluyen en la tabla 4-4.

Por otra parte se estima el campo límite de Pauli a partir de la ecuación 1-41, utilizando para ello el valor de  $\Delta_0$  obtenido a partir de las mediciones de calor específico, que se presentan en la siguiente sección, vía la energía de condensación. Los resultados obtenidos y reportados en la tabla 4-5, muestran que para la muestra sin Pd  $\mu_0 H^{Pauli} = 19.06$  T, dicho valor concuerda con lo que se ha reportado, 19 T [36, 38].

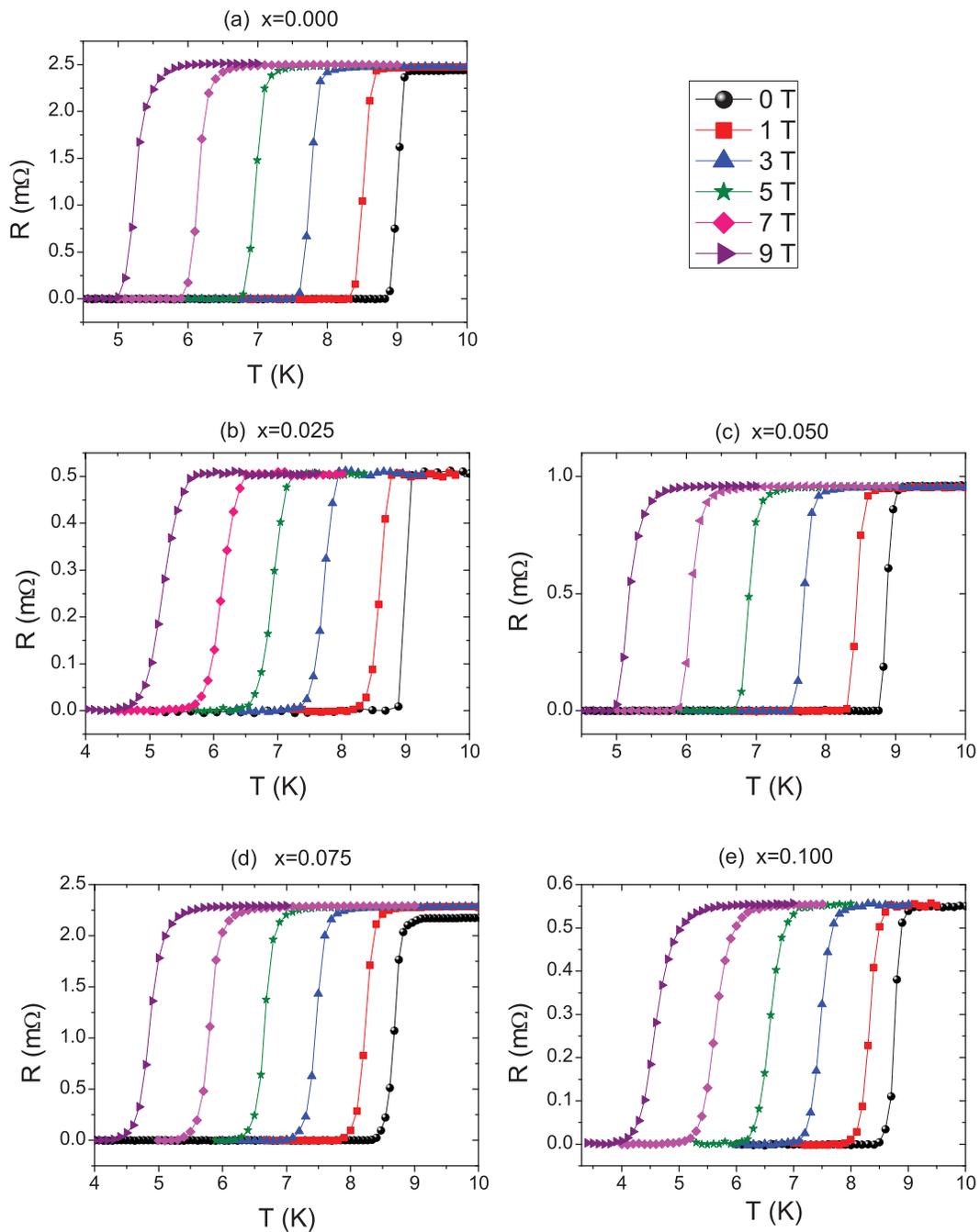


Figura 4-9: Resistencia eléctrica,  $R$ , como función de  $T$  y campo magnético, del sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{2-x}\text{Pd}_x\text{C}$  con el contenido de Pd indicado. Los campos magnéticos aplicados se indican en la figura con símbolos.

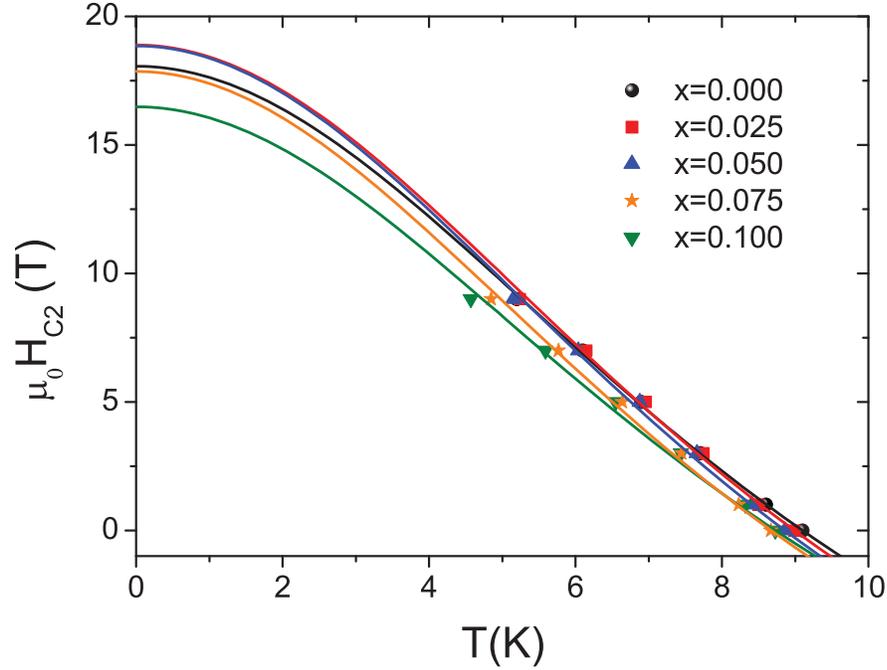


Figura 4-10: Campo crítico superior,  $\mu_0 H_{C2}$  en T, como función de la temperatura  $T$  de las muestras  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$ , con los contenidos de Pd indicados (símbolos). Las líneas sólidas representa el mejor ajuste de los datos empleando la teoría de Ginzburg-Landau (ecuación 1-36).

Tabla 4-4: Parámetros del sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$ ; temperatura crítica  $T_C$ (K), campo crítico  $\mu_0 H_{C2}(0)$ (T), longitud de coherencia  $\xi(0)$ (Å),  $[d\mu_0 H_{C2}/dT]_{T=T_C}$ (T/K) y  $\mu_0 H^{Pauli}$ (T).

| Parámetro                    | x=0.000          | x=0.025          | x=0.050          | x=0.075          | x=0.100          |
|------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| $T_C$                        | 9                | 8.99             | 8.86             | 8.73             | 8.67             |
| $\mu_0 H_{C2}(0)_{G-L}$      | $18.06 \pm 0.4$  | $18.89 \pm 0.3$  | $18.85 \pm 0.4$  | $17.86 \pm 0.4$  | $16.48 \pm 0.4$  |
| $\xi(0)_{G-L}$               | $42.69 \pm 0.47$ | $41.74 \pm 0.33$ | $41.78 \pm 0.44$ | $44.69 \pm 0.48$ | $42.93 \pm 0.54$ |
| $[d\mu_0 H_{C2}/dT]_{T=T_C}$ | $-2.29 \pm 0.05$ | $-2.44 \pm 0.04$ | $-2.46 \pm 0.04$ | $-2.38 \pm 0.03$ | $-2.17 \pm 0.04$ |
| $\mu_0 H_{C2}(0)_{WHH}$      | $14.5 \pm 0.31$  | $15.2 \pm 0.25$  | $15.1 \pm 0.25$  | $14.39 \pm 0.18$ | $13.04 \pm 0.24$ |
| $\xi(0)_{WHH}$               | $47.64 \pm 0.51$ | $46.53 \pm 0.38$ | $46.72 \pm 0.39$ | $47.82 \pm 0.3$  | $50.24 \pm 0.46$ |
| $\mu_0 H^{Pauli}$            | $19.06 \pm 1.23$ | $28.95 \pm 0.89$ | $26.86 \pm 0.74$ | $28.09 \pm 0.86$ | $22.59 \pm 0.65$ |

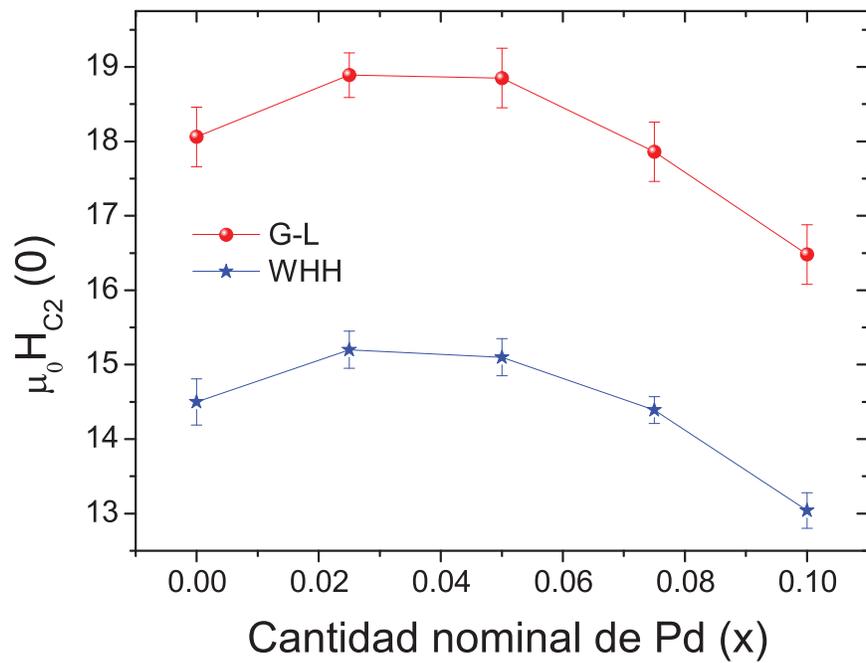


Figura 4-11: Campo crítico superior,  $\mu_0 H_{C2}(0)$  en T, como función de la cantidad nominal de Pd del sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$ . Valores obtenidos con la ecuación de Ginzburg-Landau (G-L) y la ecuación de Werthamer-Helfand-Hohenberg (WHH).

### Mediciones de calor específico

Partiendo de las mediciones de calor específico es posible obtener parámetros característicos de los sólidos, en particular de materiales superconductores. En la figura 4-12 se presentan las curvas de  $C_P(T)/T$  como función de  $T^2$ , a temperaturas bajas. Se puede ver claramente la transición al estado superconductor como un incremento abrupto en el calor específico. La presencia de las fases superconductoras  $\alpha - \text{Mo}_2\text{C}$  y  $\beta - \text{Mo}_2\text{C}$  se ve reflejada a bajas temperaturas. Es de interés conocer los aspectos relacionados con la superconductividad, en particular la brecha prohibida del estado superconductor,  $2\Delta$ . Para poder determinar este parámetro se requiere conocer el comportamiento del calor específico de los electrones superconductores. Para eso hay restar al calor específico medido,  $C_P$ , el estado normal, lo cual se puede lograr considerando la aproximación de Debye, a temperaturas bajas, más un término asociado a la contribución electrónica al  $C_P$ . La expresión para  $C_P$  a temperaturas bajas es  $C_P = \gamma T + \beta T^3$ .

Mediante un ajuste lineal de los datos experimentales usando la expresión  $C(T)/T = \gamma + \beta T^2$ , de la parte normal del calor específico ( $T_C > T \leq 10K$ ), se obtiene la constante de Sommerfeld ( $\gamma$ ). También de dicho ajuste obtenemos  $\beta$ , ésta constante está relacionada con la temperatura de Debye ( $\Theta_D$ ) mediante [38, 39, 83, 84]

$$\beta = \frac{12}{5} n R \pi^4 \Theta_D^{-3} = 1943.7 n \Theta_D^{-3}, \quad (4-1)$$

donde  $R_g = 8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  y  $n = 6$  es el número de átomos por fórmula para el compuesto  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ . En la figura 4-12 se presentan las curvas experimentales (puntos) de  $C_P/T$  vs  $T^2$  de cada una de las muestras en estudio, las líneas continuas representa un ajuste lineal de los datos.

Para determinar el calor específico electrónico,  $C_e(T)$ , se resta a  $C_P$  el término asociado a la red, lo cual se puede expresar como  $C_e(T) = C_P(T) - \beta T^3$  [17, 18]. De las curvas  $C_e(T)$  se determina el salto en el calor específico,  $\Delta C$ , y la  $T_C$  tomando la temperatura correspondiente al punto medio de dicho salto. La figura 4-13 ilustra la manera en que se

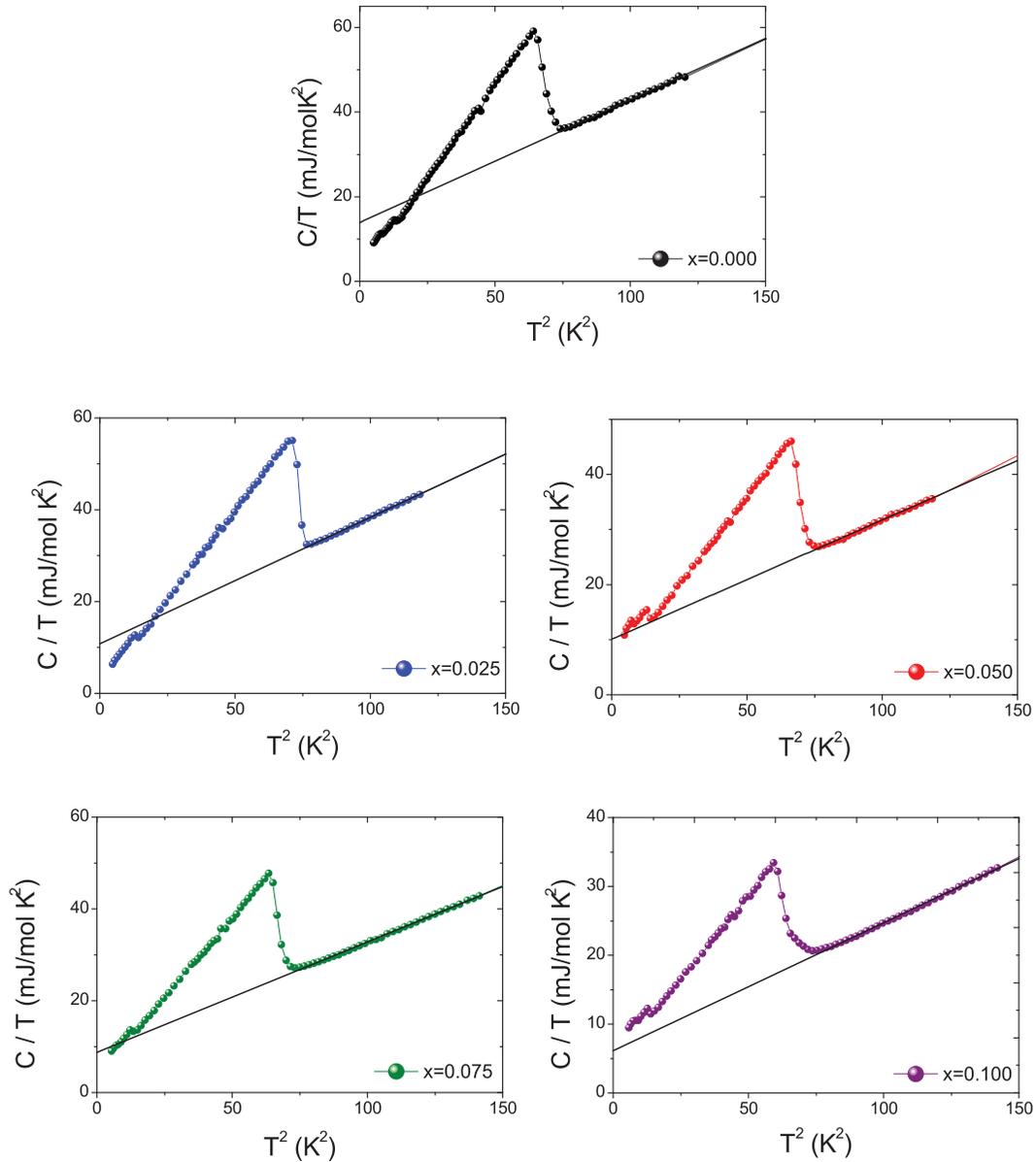


Figura 4-12: Conjunto de curvas de  $C/T$  como función de  $T^2$ , correspondientes a las muestras del sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$ . Puede observarse el ajuste lineal realizado en la región del estado normal para obtener los parámetros  $\gamma$  y  $\beta$ .

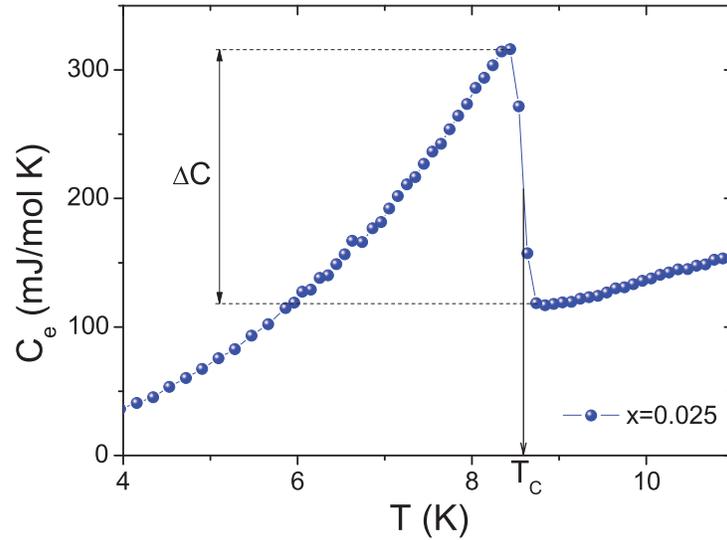


Figura 4-13: Curva de  $C_e$  como función de  $T$ , correspondiente a la muestra  $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.975}\text{Pd}_{0.025}\text{C}$ . Se indica como se determina la  $T_C$ , al tomar el punto medio de la transición del estado normal al superconductor. De igual forma se muestra un como se determina  $\Delta C$ .

determinaron estos parámetros. La figura 4-14, presenta en forma gráfica como cambia la  $T_C$  con la cantidad nominal de Pd en las muestras. Es notorio en esa gráfica que para  $x=0.000$ , la  $T_C$  es menor que la  $T_C$  de la muestra con  $x=0.025$ . Hasta el momento no se ha podido establecer la razón de esta diferencia, sin embargo, se tienen dos posibles explicaciones. La primera radica en el hecho de que la medida de  $C$  es una medida de bulto y que la  $T_C$  de la fase mayoritaria corresponda a una menor a la detectada con las medidas de magnetización y de resistencia como función de la temperatura. La no homogeneidad de las muestras pudiese estar vinculada a la no concordancia de las temperaturas de transición en medidas de  $C$  y  $R$  en función de  $T$ , este hecho también se ha observado en muestras no homogéneas de  $\text{CePt}_3\text{Si}$  [2].

Una vez evaluado el salto en el calor específico se puede calcular la razón  $\Delta C/\gamma T_C$ , que desde el punto de vista de BCS debe ser 1.43. Esta razón suele tomarse como un indicador de la fortaleza del acoplamiento electrónico, siendo débil cuando  $\Delta C/\gamma T_C = 1.43$  [38]. La

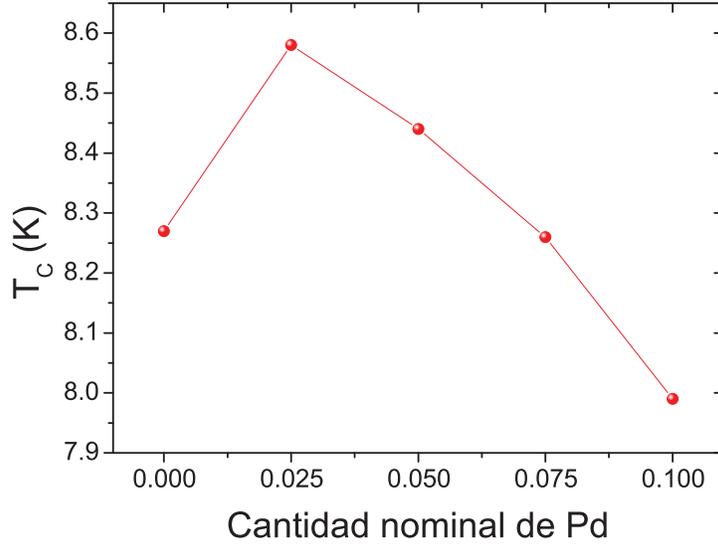


Figura 4-14:  $T_C$  como función de la cantidad nominal de Pd. Valores correspondientes a las muestras del sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$  con  $x=0.000, 0.025, 0.050, 0.075$  y  $0.100$ . Valores obtenidos de las mediciones de calor específico.

tabla 4-5 contiene los valores obtenidos para este cociente correspondientes a las muestras con diferentes contenidos nominales de Pd. Para la muestra sin Pd  $\Delta C/\gamma T_C = 1.7$ , éste valor es mayor al propuesto por BCS pero es menor al valor reportado [38], 2.14, que fue considerado como indicador de un acoplamiento moderado. Para las muestras con Pd se observa que  $\Delta C/\gamma T_C$  se incrementa con el aumento de Pd, con 3.21 para  $x=0.025$  hasta 3.78 para  $x=0.075$ , aunque para  $x=0.050$  y  $x=0.100$  la razón disminuye a 3.02 y 2.69 respectivamente.

El cálculo de la energía de la brecha superconductora,  $2\Delta_0$ , se obtiene mediante la determinación de la energía de condensación a partir de la ecuación 1-30. La integral contenida en la ecuación 1-30 se obtuvo al ajustar el calor específico electrónico en el estado superconductor como  $C_{es} = AT^B$ . El valor de  $\Delta U(0)$  obtenido para el compuesto sin impurificar, 348.83 mJ/mol, se aleja del valor reportado por Karki, 465.92 mJ/mol [38]. Una vez obtenida  $\Delta U(0)$ , se utiliza la ecuación 1-28 para determinar  $N(0)$  del valor

de  $\gamma$  obtenido del  $C_P(T)$ . Finalmente, se determina el valor de  $2\Delta_0$  con la ecuación 1-31, el valor obtenido para  $2\Delta_0$  para el compuesto sin Pd, 3.12 meV, concuerda con lo reportado [38]. La proporción  $2\Delta_0/k_B T_C$  encontrada para el compuesto sin Pd, 4.38, queda cercana al valor reportado de 4.028 [38], dichos valores no caen en la predicción de la teoría BCS de 3.52.

Los valores obtenidos de la constante de Sommerfeld indican que disminuye con el incremento de Pd en el compuesto, obviamente la  $N(0)$  sigue esa tendencia. La ecuación 1-25 da la relación entre la  $T_C$  y  $N(0)$  según BCS, desde este punto de vista la  $T_C$  debe disminuir a la par de  $N(0)$ . Este comportamiento se cumple cualitativamente para las muestras con  $x > 0$ , ya que para  $x=0$  la  $T_C$  es menor que para la muestra con  $x=0.01$ . Los parámetros determinados del calor específico, del estado normal y superconductor, se enlistan en la tabla 4-5. El valor obtenido de  $N(0) = 2.96/\text{eV}^{-1}$  para el compuesto sin impurificar es menor que el valor experimental reportado de  $3.32 \text{ eV}^{-1}$ , determinado de medidas de calor específico [82]. Cálculos de bandas para el  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  dan valores de  $N(0)$  de  $5.48 \text{ eV}^{-1}$  [36] y  $\sim 2.5 \text{ eV}^{-1}$  [85], sin embargo cuando se considera en el cálculo la interacción espín-órbita  $N(0)$  se incrementa a  $3.5 \text{ eV}^{-1}$  [85]. El valor de  $N(0)$  que se obtuvo en este trabajo se considera aceptable dados los datos reportados anteriormente en la literatura, por tal razón, la tendencia que se observa con los diferentes contenidos de Pd se puede tomar como válida;  $N(0)$  disminuye al aumentar el contenido nominal de Pd. Este resultado es congruente con el hecho de que la  $T_C$  disminuye al incrementar el contenido nominal de Pd y con la predicción de BCS que relaciona la  $T_C$  y  $N(0)$ .

El parámetro que indica la intensidad de la interacción electrón-fonón es la constante de acoplamiento electrón-fonón,  $\lambda_{ep}$ . Esta constante se puede determinar empleando la ecuación 1-33, ahí aparece el pseudo-potencial Coulombiano,  $\mu^*$ , el valor de  $\mu^*$  varía entre 0.1-0.13 [29, 83, 86]. En este caso, en el cálculo de  $\lambda_{ep}$  se toma como  $\mu^* = 0.13$ , valor que comúnmente se toma para aleaciones superconductoras. Los valores obtenidos, y reportados en la tabla 4-5, permiten clasificar el acoplamiento electrón-fonón, en el sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$ , como un acoplamiento intermedio el cual es considerado para

Tabla 4-5: Parámetros del estado normal y superconductor obtenidos a partir del calor específico de las muestras del sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$ ;  $T_C$ (K),  $\gamma$ (mJ/molK<sup>2</sup>),  $\beta$ (mJ/molK<sup>4</sup>),  $\Theta_D$ (K),  $\Delta U(0)$ (mJ/mol),  $N(0)$ (1/eV),  $2\Delta_0$ (meV),  $2\Delta_0/k_B T_C$ ,  $\Delta C/\gamma T_C$  y  $\lambda_{ep}$ .

| Parámetro             | x=0.000    | x=0.025     | x=0.050     | x=0.075     | x=0.100     |
|-----------------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| $T_C$                 | 8.27       | 8.58        | 8.44        | 8.26        | 7.99        |
| $\gamma$              | 13.9±0.5   | 10.8±0.2    | 10.1±0.2    | 8.7±0.2     | 6.1±0.1     |
| $\beta$               | 0.29±0.005 | 0.276±0.002 | 0.216±0.002 | 0.241±0.002 | 0.186±0.001 |
| $\Theta_D$            | 343±2      | 348±1       | 378±1       | 364±1       | 397±1       |
| $\Delta U(0)$         | 348.83±1   | 622.42±1.02 | 500.89±2.32 | 642.77±1.57 | 215.24±1.33 |
| $N(0)$                | 2.96±0.1   | 2.29±0.04   | 2.14±0.04   | 1.84±0.04   | 1.3±0.02    |
| $2\Delta_0$           | 3.12±0.24  | 4.74±0.22   | 4.4±0.18    | 5.38±0.17   | 3.7±0.14    |
| $2\Delta_0/k_B T_C$   | 4.38±0.34  | 3.21±0.23   | 3.02±0.19   | 3.78±0.26   | 2.69±0.17   |
| $\Delta C/\gamma T_C$ | 1.7±0.06   | 2.13±0.04   | 1.95±0.04   | 2.49±0.06   | 2.32±0.04   |
| $\lambda_{ep}$        | 0.72±1.07  | 0.73±0.54   | 0.7±0.52    | 0.71±0.52   | 0.68±0.5    |

$\lambda_{ep} < 1$  [29].

El  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  se ha reportado como un superconductor tipo BCS [36, 38], desde este punto de vista el calor específico electrónico a temperaturas menores a  $T_C$  debe tener un comportamiento exponencial de acuerdo a la ecuación 1-24. La figura 4-15 muestra las curvas de  $C_{es}/\gamma T_C$  como función de la temperatura reducida  $T/T_C$  del sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{2-x}\text{Pd}_x\text{C}$ , cada curva se ajustó con una función exponencial. El ajuste con una función exponencial no resulta bueno, como se muestra en la figura 4-15 para el compuesto con  $x=0$ . Ahí también se presenta un ajuste de potencia que resulta mejor que el ajuste exponencial. El ajuste a una potencia da un exponente 3, de acuerdo a lo reportado [38]. El ajuste exponencial empeora conforme se incrementa el contenido nominal de Pd.

En otros compuestos no-centrosimétricos se ha observado que el  $C_{es}$  se comporta como una función de  $T^2$  [6, 8, 87], lo cual significa que la superficie de Fermi no se anida en todas direcciones, en otras palabras, existen nodos o líneas de nodos en la superficie de Fermi. El ajuste de potencia en los datos experimentales arrojó que la potencia disminuye con el contenido de Pd, de 3 para  $x=0.000$  hasta 2.3 para  $x=0.100$ . Este resultado indica que la presencia de Pd en  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  afecta la superficie de Fermi y que posiblemente se inicie la formación de nodos. En resumen, se observa que los datos no muestran un comportamiento de tipo exponencial tal y como lo predice la teoría BCS, sino que se

ajustan a una ley de potencias. Es importante mencionar que los ajustes se realizaron en la región de temperatura de  $4 \text{ K} \leq T \leq T_C$  para minimizar el posible efecto que puedan causar la presencia del  $\text{Mo}_2\text{C}$ , en sus dos fases  $\alpha - \text{Mo}_2\text{C}$  y  $\beta - \text{Mo}_2\text{C}$ , cuyas estructuras cristalinas son ortorrómbica y hexagonal respectivamente [88–90], éstas fases se han reportado como superconductoras con temperaturas de transición de 4 y 2.8 K respectivamente [82].

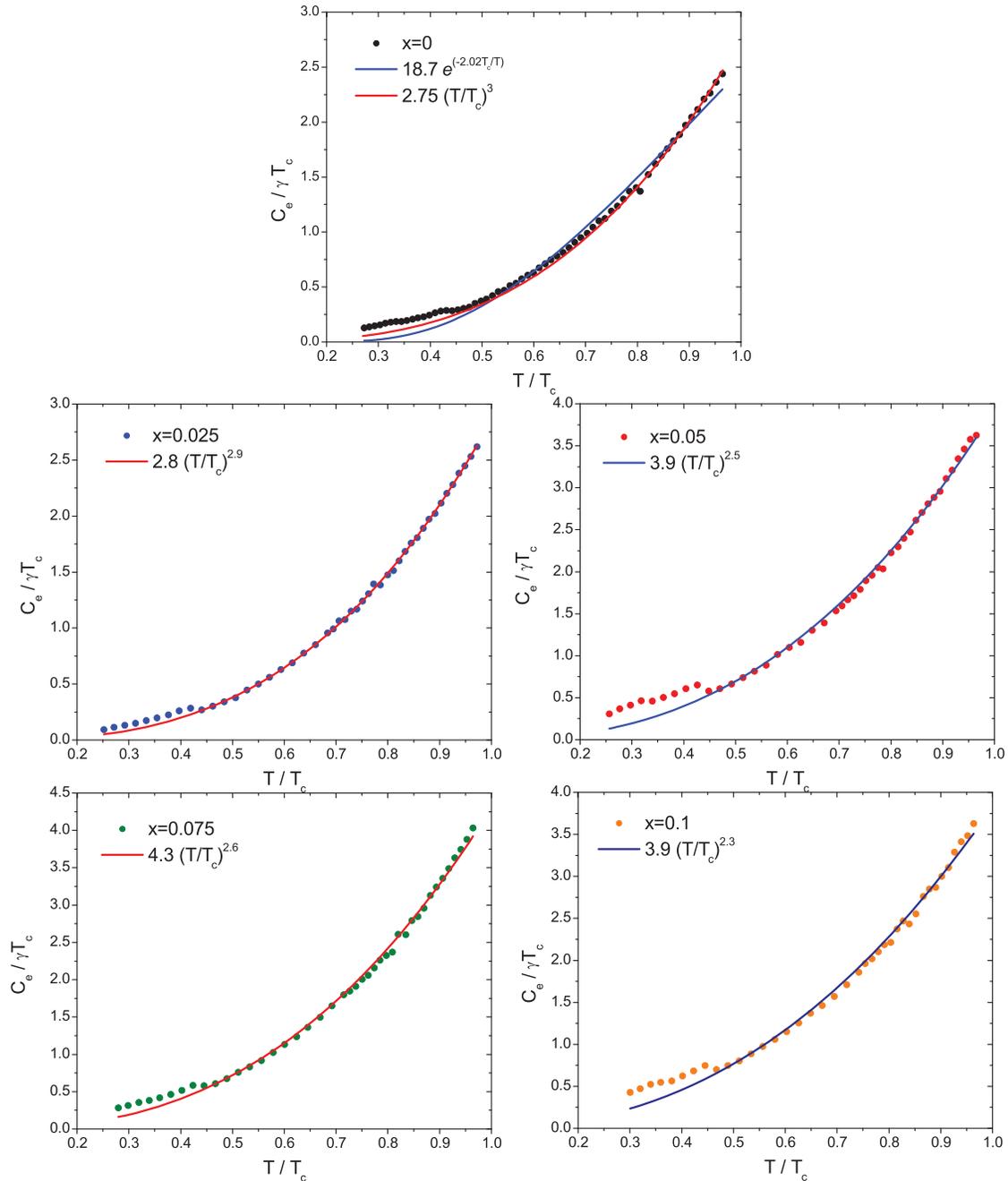


Figura 4-15: Curvas de  $C_e / \gamma T_C$  como función de la temperatura reducida  $T/T_C$  correspondientes a las muestras del sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$ . Cada curva presenta los respectivos ajustes realizados con la función  $b(T/T_C)^n$ , en la región  $0.45 \leq (T/T_C) \leq 1$ .

## 4.2. Sistema $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$

### Difracción de rayos X

La figura 4-16 muestra el conjunto de difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras policristalinas del sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$ , con cantidades nominales de Rh:  $x=0.000, 0.025, 0.050, 0.075$  y  $0.100$ . Dichos difractogramas se obtuvieron empleando el método de polvos. Para la identificación de las fases se hizo uso del programa Match!, por medio de la comparación de los difractogramas con las bases de datos ICSD PDF-2. Se identificó la presencia de la fase  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ , así como pequeñas proporciones de las fases  $\text{Mo}_2\text{C}$  y  $\text{Mo}_3\text{Al}_8$ .

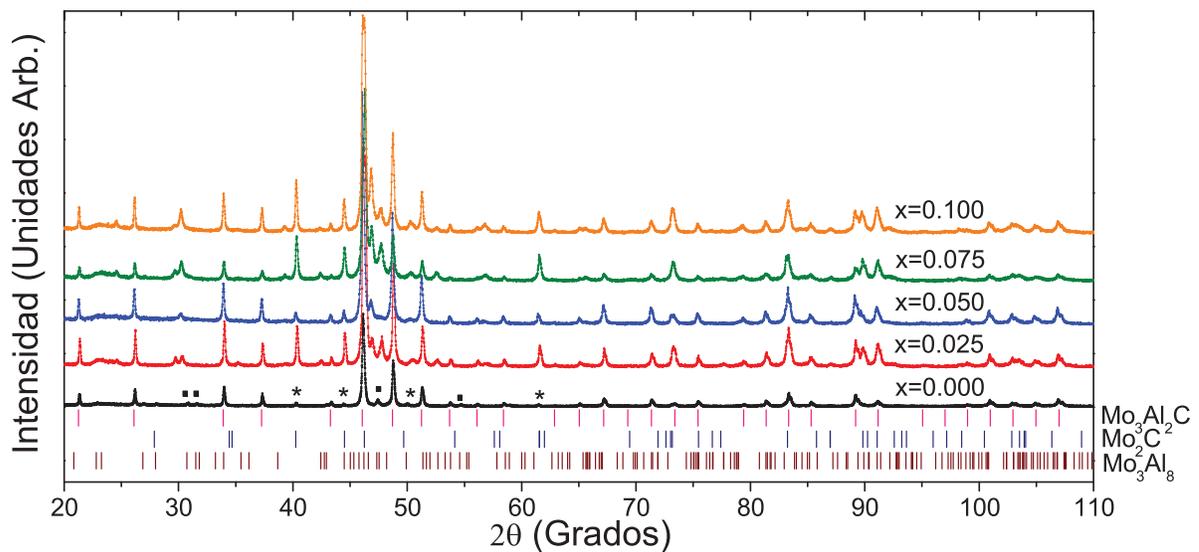


Figura 4-16: Difractogramas de las muestras  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$ , con  $x=0.000, 0.025, 0.050, 0.075$  y  $0.100$ . Los picos marcados con un pequeño asterisco y cuadrado, corresponden a las impurezas de  $\text{Mo}_2\text{C}$  y  $\text{Mo}_3\text{Al}_8$  respectivamente. Las barras verticales que se observan en la parte inferior, indican los ángulos de las reflexiones correspondientes al compuesto  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  y de las impurezas  $\text{Mo}_2\text{C}$  y  $\text{Mo}_3\text{Al}_8$ .

En la figura 4-17 se presenta un acercamiento a la región  $2\theta$  entre  $33^\circ$  y  $39^\circ$ , se puede ver un desplazamiento hacia ángulos menores de las reflexiones correspondientes a los planos (012) y (112), dicho desplazamiento da un indicio de la incorporación del Rh en la estructura cristalina del compuesto  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ , así como un incremento en el parámetro

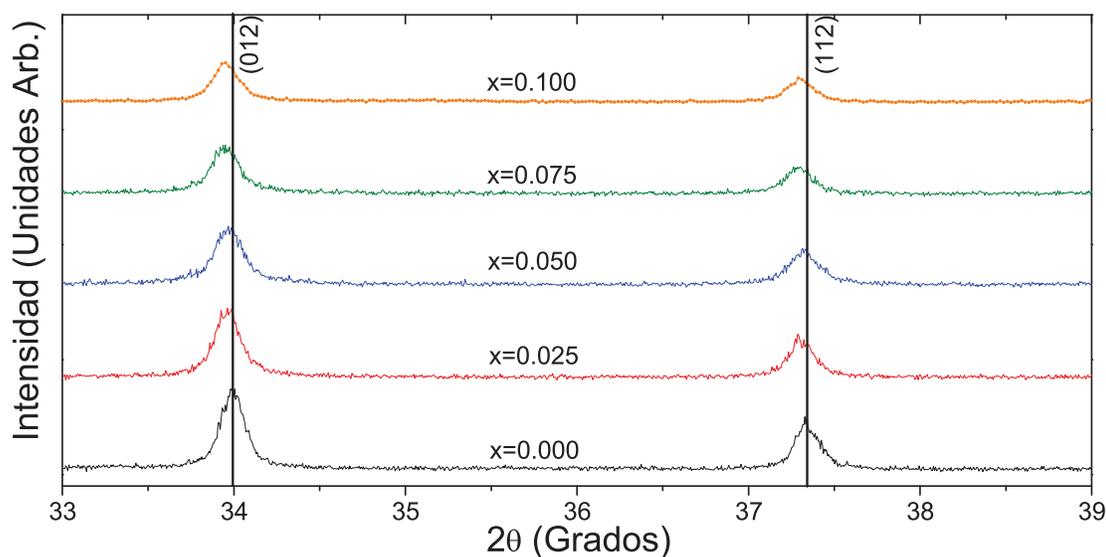


Figura 4-17: Región  $2\theta$  ( $33^\circ - 39^\circ$ ) de los patrones de difracción correspondientes al sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$ . Se observa un desplazamiento de las reflexiones hacia ángulos menores, lo que indica un incremento en el parámetro de red de la estructura cristalina. Las líneas verticales indican los ángulos de reflexión correspondientes a los planos indicados, pertenecientes al  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ .

de red  $a$ . Dicho incremento del parámetro de red es debido a que el radio de Al (1.25 Å) [71], es más pequeño en comparación al radio de Rh (1.26 Å) [71].

Los resultados que se obtuvieron del refinamiento Rietveld de los difractogramas, en cuanto al parámetro de red  $a$ , confirman un incremento en  $a$  a medida que la cantidad nominal de Rh en las muestras se incrementa. Las gráficas de los refinamientos correspondientes al sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$  se encuentran dentro del apéndice B. La figura 4-18 muestra de manera gráfica dicho comportamiento, en este caso no se observa una tendencia lineal del incremento del parámetro de red respecto a la cantidad nominal de Rh. Se puede observar que el cambio en  $a$  es menor con el incremento de Rh y que parece tender a un valor constante, esto puede interpretarse como que el límite de solubilidad del Rh está o se acerca a su máximo en  $x=0.100$ , sin embargo, no se detectaron picos relacionados con el Rh en los difractogramas que indicaran que el Rh se segrega. En la tabla 4-6, se reportan el parámetro de red  $a$  del sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$  y el porcentaje de las fases identificadas. Nuevamente se tiene un incremento del porcentaje de las fases

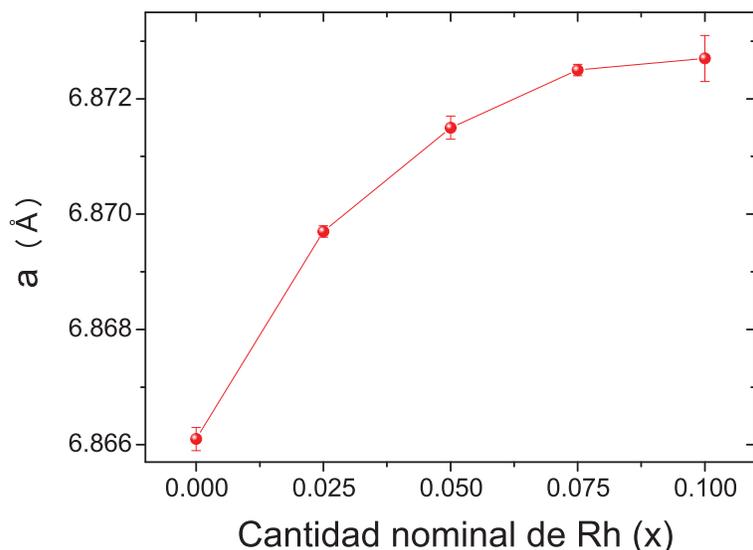


Figura 4-18: Parámetro de red  $a$ , como función de la cantidad nominal de Rh.

$\text{Mo}_2\text{C}$  y  $\text{Mo}_3\text{Al}_8$ , conforme la cantidad nominal de Rh se incrementa.

Tabla 4-6: Parámetro de red  $a$ , volumen de la celda  $V$  y % en peso de las fases identificadas en las muestras del sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$

| Muestra   | $a$ (Å)   | $V$ (Å <sup>3</sup> ) | $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ (%) | $\text{Mo}_2\text{C}$ (%) | $\text{Mo}_3\text{Al}_8$ (%) |
|---|-----------|-----------------------|--------------------------------------|---------------------------|------------------------------|
| $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$                        | 6.8661(2) | 324.1251(2)           | 90.00                                | $3.28 \pm 0.56$           | $6.72 \pm 0.34$              |
| $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.975}\text{Rh}_{0.025}\text{C}$ | 6.8697(1) | 324.2002(1)           | 87.99                                | $8.97 \pm 0.75$           | $3.04 \pm 0.85$              |
| $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.950}\text{Rh}_{0.050}\text{C}$ | 6.8715(2) | 324.4551(2)           | 81.51                                | $2.86 \pm 0.88$           | $15.63 \pm 0.77$             |
| $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.925}\text{Rh}_{0.075}\text{C}$ | 6.8725(1) | 324.5968(1)           | 81.76                                | $3.13 \pm 0.11$           | $15.11 \pm 0.56$             |
| $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.900}\text{Rh}_{0.100}\text{C}$ | 6.8727(4) | 324.6251(4)           | 80.52                                | $2.65 \pm 0.13$           | $16.83 \pm 0.22$             |

La tabla 4-7 reporta las posiciones estructurales de los átomos correspondientes al compuesto  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ , se observa que las posiciones de los átomos de Al son las que presentan un mayor cambio a medida que la cantidad nominal de Rh se incrementa. Las condiciones del refinamiento fueron las mismas que se aplicaron con las muestras impurificadas con Pd, ello con el fin de obtener los mejores resultados. Los factores de ocupación correspondientes a los átomos de Al, proporcionan una mayor información para asumir una inserción de los átomos de Rh en las posiciones del Al, ya que los valores

Tabla 4-7: Posiciones atómicas, en Å, de los elementos en la celda unitaria del sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$ 

| Muestra   | Átomo | Sitio<br>(Wyckoff) | $x$       | $y$       | $z$       | Ocupación |
|---|-------|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$<br>Ref. [36]           | Mo    | 12d                | 0.125     | 0.2025(2) | 0.4525(2) |           |
|   | Al    | 8c                 | 0.068(1)  | 0.068(1)  | 0.068(1)  |           |
|   | C     | 4a                 | 0.375     | 0.375     | 0.375     |           |
| $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$                        | Mo    | 12d                | 0.125     | 0.205     | 0.456     | 0.911(1)  |
|   | Al    | 8c                 | 0.0686(3) | 0.0686(3) | 0.0686(3) | 0.988(1)  |
|   | C     | 4a                 | 0.375     | 0.375     | 0.375     | 0.924(1)  |
| $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.975}\text{Rh}_{0.025}\text{C}$ | Mo    | 12d                | 0.125     | 0.2012(4) | 0.452     | 0.77(7)   |
|   | Al    | 8c                 | 0.0623(5) | 0.0623(5) | 0.0623(5) | 0.974(9)  |
|   | C     | 4a                 | 0.375     | 0.375     | 0.375     | 0.68(3)   |
| $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.950}\text{Rh}_{0.050}\text{C}$ | Mo    | 12d                | 0.125     | 0.2018(4) | 0.452     | 0.98(1)   |
|   | Al    | 8c                 | 0.0640(8) | 0.0640(8) | 0.0640(8) | 0.97(1)   |
|   | C     | 4a                 | 0.375     | 0.375     | 0.375     | 0.76(4)   |
| $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.925}\text{Rh}_{0.075}\text{C}$ | Mo    | 12d                | 0.125     | 0.2013(5) | 0.4522(5) | 0.79(1)   |
|   | Al    | 8c                 | 0.0637(7) | 0.0637(7) | 0.0637(7) | 0.95(1)   |
|   | C     | 4a                 | 0.375     | 0.375     | 0.375     | 0.76(4)   |
| $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.900}\text{Rh}_{0.100}\text{C}$ | Mo    | 12d                | 0.125     | 0.2032(4) | 0.456     | 0.99(1)   |
|   | Al    | 8c                 | 0.0613(2) | 0.0613(2) | 0.0613(2) | 0.951(3)  |
|   | C     | 4a                 | 0.375     | 0.375     | 0.375     | 0.75(3)   |

reflejan una reducción de la ocupación en las posiciones del Al, a medida que la cantidad nominal de Rh se incrementa.

Las posiciones de los átomos de Mo reportados en la tabla 4-7 presentan ligeras variaciones que de igual manera que en el caso de las muestras con Pd, ello se pueden asociar a la distorsión de los arreglos octaédricos presentes en la estructura cristalina (figura 2-2). Ésta distorsión puede corroborarse con las distancias interatómicas,  $d$ , entre los átomos de Mo con los de C (Mo–C), y entre los átomos de Mo (Mo–Mo), reportadas en la tabla C-2 ubicada en el apéndice C. Se tiene un incremento en las distancias interatómicas entre el átomo que une a los octaedros y los átomos de Al que lo rodean (figura 2-2), este hecho lo podemos vincular con el incremento del parámetro de red  $a$ . Cabe mencionar nuevamente que la modificación de los octaedros irregulares se relaciona con la variación en la  $T_C$  del sistema  $\text{Li}_2(\text{Pd}_{(1-x)}\text{Pt}_x)_3\text{B}$ , cuyo compuesto base  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  es isoestructural con el  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  [74].

Tabla 4-8: Residuo esperado  $R_{exp}$ , perfil de peso  $R_{wp}$ , factor de Bragg  $R_B$  y bondad del ajuste  $\chi^2$  del sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$ 

| Muestra   | $R_{exp}$ (%) | $R_{wp}$ (%) | $\chi^2$ |
|---|---------------|--------------|----------|
| $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$                        | 15.78         | 19.03        | 1.21     |
| $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.975}\text{Rh}_{0.025}\text{C}$ | 16.53         | 18.57        | 1.12     |
| $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.950}\text{Rh}_{0.050}\text{C}$ | 17.55         | 20.26        | 1.15     |
| $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.925}\text{Rh}_{0.075}\text{C}$ | 18.66         | 22.59        | 1.21     |
| $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.900}\text{Rh}_{0.100}\text{C}$ | 18.03         | 25.26        | 1.40     |

Finalmente en la tabla 4-8, se reportan los parámetros con los cuales se determina la calidad de los refinamientos Rietveld. De igual manera y como se discutió con los resultados obtenidos de las muestras impurificadas con Pd, al basarnos en los criterios de Young [13] respecto al parámetro  $\chi^2$ , los resultados obtenidos para las muestras del sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$  pueden considerarse satisfactorios.

### Medidas magnéticas

La figura 4-19 muestra el conjunto de mediciones de magnetización,  $M$ , como función de la temperatura correspondientes a las muestras del sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$ , para cantidades nominales de Rh:  $x=0.000, 0.025, 0.050, 0.075$  y  $0.100$ . Para la determinación de la temperatura crítica en las mediciones de magnetización, se considera la intersección entre las rectas  $M = 0$  y la que resulta de un ajuste lineal de los datos en la transición superconductora, a la temperatura crítica obtenida por dicho criterio se le denomina como  $T_{C(onset)}$ . Cabe mencionar que la presencia de la fase superconductora  $\text{Mo}_2\text{C}$  ( $T_C \sim 3$  K) no se ve reflejada en las mediciones.

En la figura 4-20(a) se presentan las curvas de magnetización en función de la temperatura de las muestras en estudio. La estimación de la temperatura crítica a partir de dichas mediciones, permite determinar en general una reducción de dicho parámetro a medida que la cantidad nominal de Rh se incrementa en las muestras, lo anterior a excepción de la muestra correspondiente a  $x=0.075$  que presenta un incremento respecto a la muestra con  $x=0.005$ . La figura 4-20(b) muestra en forma gráfica la dependencia de  $T_C$  en función del contenido nominal de Rh. Las temperaturas críticas van desde 9.01 K para la muestra correspondiente al compuesto sin Rh, hasta 8.52 K para la muestra correspondiente a  $x=0.100$ .

Como en el caso del sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$ , el hecho de que el tamaño del parámetro de red se incremente al substituir el Al con Rh implica una presión negativa en la estructura cristalina que produce una disminución de la  $T_C$ . La figura 4-21 muestra de forma gráfica el comportamiento de  $T_C$  como función del tamaño del parámetro  $a$ . A excepción de la muestra correspondiente a  $x=0.075$ , podemos ver una disminución de  $T_C$  a medida que  $a$  se incrementa.

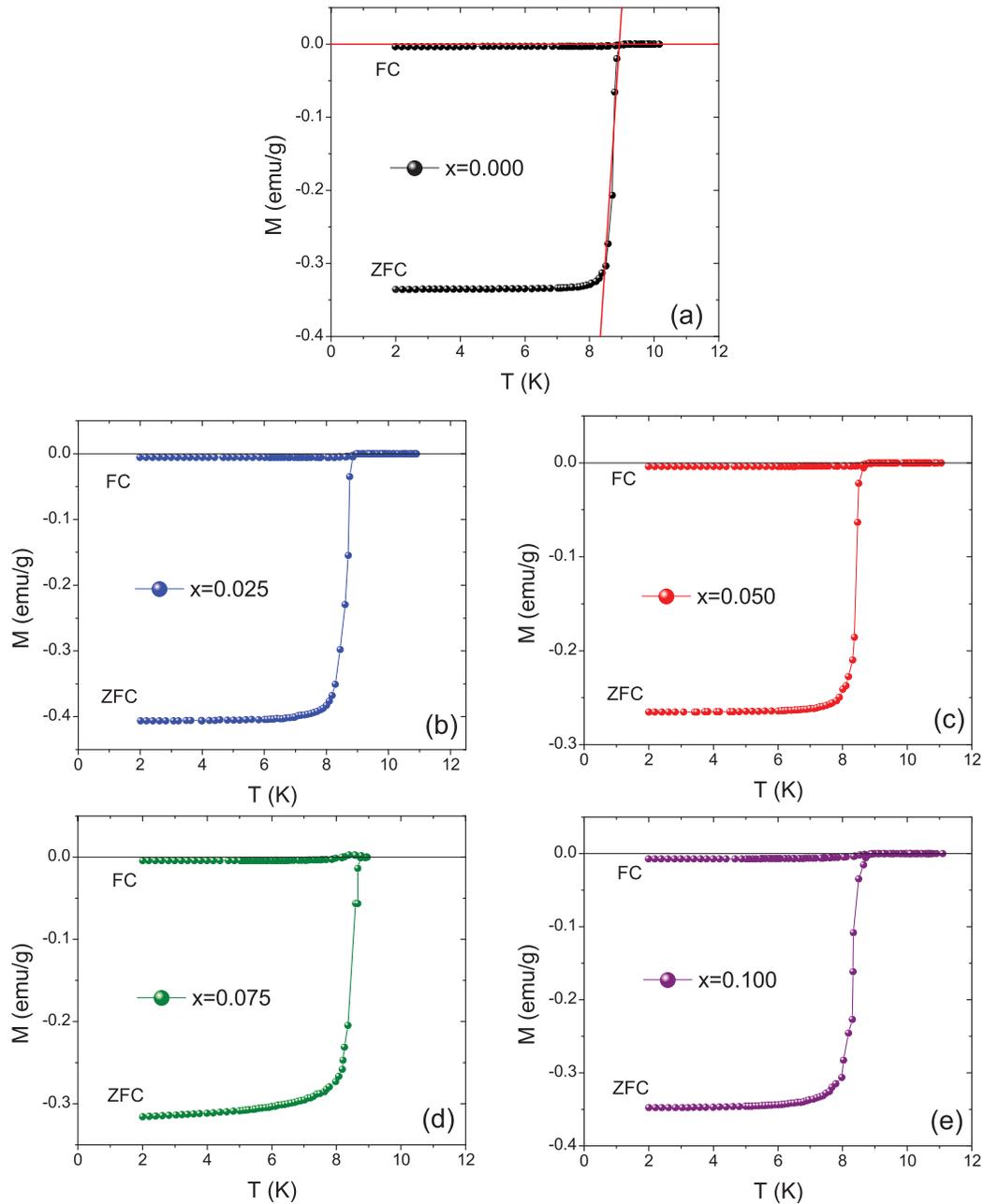


Figura 4-19: Curvas de magnetización como función de la temperatura, correspondientes al sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$ , con los diferentes contenidos de Rh. Las mediciones se hicieron en la modalidad de ZFC y FC con presencia de campo magnético de 20 Oe. En (a) se ilustra la forma en que se determinó la temperatura de transición  $T_{C(\text{onset})}$ ; está definida por la intersección de las rectas  $M = 0$  y la que resulta de un ajuste lineal de los datos en la transición superconductor.

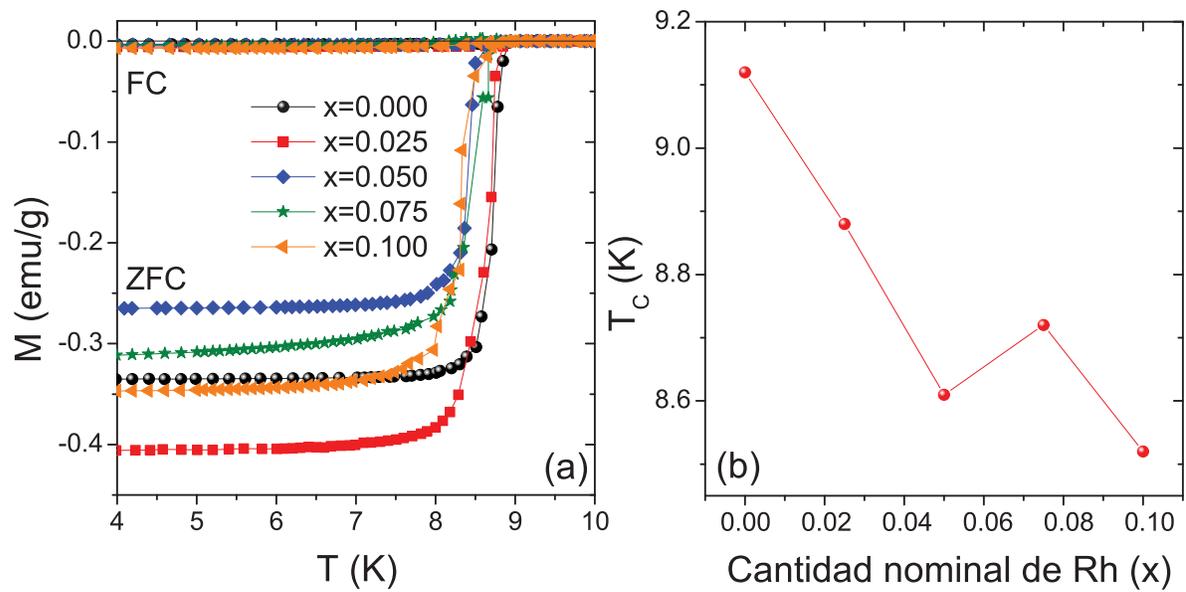


Figura 4-20: (a) Curvas de magnetización  $M$  como función de la temperatura  $T$  para el sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$ . (b)  $T_C$  como función de la cantidad nominal de Rh. Datos obtenidos a partir de las medidas de magnetización en función de la temperatura.

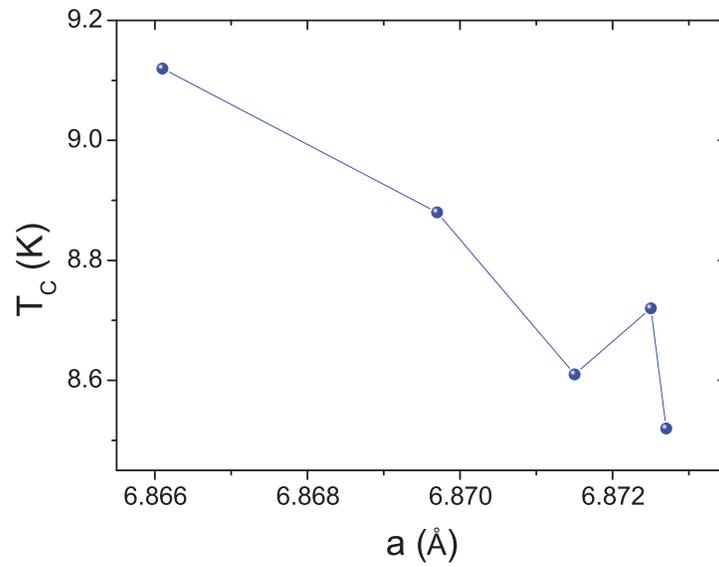


Figura 4-21:  $T_C$  como función del parámetro de red  $a$ . Los valores de  $T_C$  fueron obtenidos a partir de las medidas de magnetización en función de la temperatura.

## Mediciones de resistencia eléctrica

Para conocer el efecto de la sustitución de Rh sobre las propiedades superconductoras del compuesto  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ , se realizaron mediciones de resistencia eléctrica ( $R$ ) como función de la temperatura. Las mediciones se realizaron bajo la aplicación de un campo magnético de 0, 1, 3, 5, 7 y 9 T. La estimación de la  $T_C$  fue tomando el punto medio de la transición superconductor.

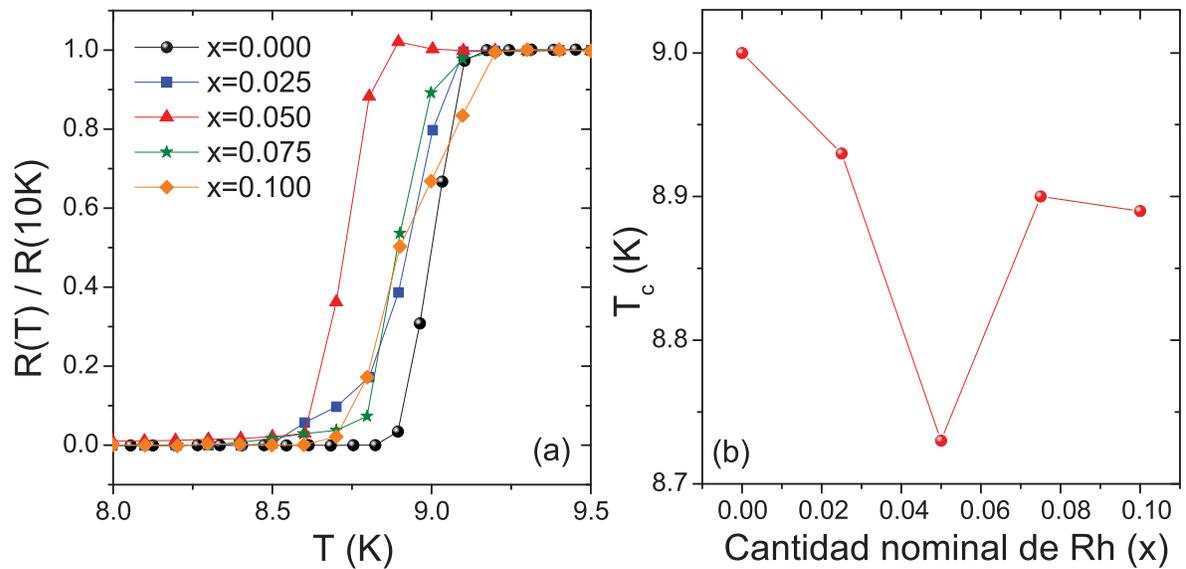


Figura 4-22: (a) Resistencia eléctrica normalizadas al valor de la resistencia a 10 K como función de la temperatura, en ausencia de campo magnético. Medidas correspondientes al sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$ . (b)  $T_C$  como función de la cantidad nominal de Rh.

La figura 4-22(a) muestra la resistencia normalizada al valor de  $R$  medida a 10 K en función de la temperatura de las muestras del sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$ . Se puede observar que la  $T_C$  de la muestra con  $x=0.050$  de Rh es la más baja, con un valor de 8.73 K. La figura 4-22(b) muestra de manera gráfica el comportamiento de la  $T_c$  como una función de la cantidad nominal de Rh en las muestras. Como es de esperarse, el comportamiento de  $T_C(T)$ , obtenido de las medidas magnéticas y eléctricas, es congruente. Si se descarta

la  $T_C$  de la muestra con  $x=0.050$  de Rh la tendencia de la temperatura de transición superconductor es disminuir al incrementar el contenido nominal de Rh.

Para determinar  $\mu_0 H_{C2}(0)$  en el sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$  se midió la resistencia eléctrica en función de la temperatura y de campo magnético. La figura 4-23 presenta las curvas de  $R(T, H)$  de las muestras con los diferentes contenidos nominales de Rh. Los campos magnéticos aplicados fueron de 0, 1, 3, 5, 7 y 9 T. De estas curvas se determinó la  $T_C$  asociada a cada campo aplicado, que corresponde al  $\mu_0 H_{C2}(T)$ .

Los valores de  $\mu_0 H_{C2}(T)$  obtenidos y las  $T_C$  correspondientes se presentan en la figura 4-24. El  $\mu_0 H_{C2}(T)$  cambia de forma lineal en el rango de temperatura en que se pudo medir. En la misma gráfica se presenta un ajuste de los datos (líneas) empleando la ecuación de Ginzburg–Landau, ecuación 1-36. Este ajuste permite determinar el campo crítico superior a  $T = 0$  K,  $\mu_0 H_{C2}(0)$ .

$\mu_0 H_{C2}(0)$  también se puede evaluar mediante la ecuación WHH (ecuación 1-37). Para poder evaluar  $\mu_0 H_{C2}(0)$  con esta ecuación, se determina la pendiente de  $\mu_0 H_{C2}(T)$  cerca de  $T_C$ , los valores obtenidos son reportados en la tabla 4-9. En la figura 4-25 se gráfica  $\mu_0 H_{C2}(0)$  en función del contenido nominal de Rh, determinado a partir de la teoría G–L y la ecuación WHH. Se observa que la tendencia de los valores es la misma en ambos casos, siendo el más alto el campo crítico determinado con G–L. Es notable que el campo crítico más grande lo presenta la muestra con  $x=0.1$  de Rh, lo esperado es que  $\mu_0 H_{C2}(0)$  decaiga con el contenido de Rh, dado el comportamiento de la  $T_C$ .

Una vez conocido  $\mu_0 H_{C2}(0)$  se puede determinar el valor de la longitud de coherencia a temperatura cero,  $\xi_{GL}(0)$ , para lo cual se emplea la ecuación 1-20. Los valores obtenidos se reportan en la tabla 4-9.

El campo límite de Pauli,  $\mu_0 H^{Pauli}$ , es otro parámetro relacionado con las propiedades magnéticas de los superconductores, éste se puede evaluar por medio de la ecuación 1-41. Para evaluarlo se requiere el valor de  $\Delta_0$  obtenido a partir de las mediciones de calor específico. Los valores de la brecha superconductor se reportarán en la siguiente sección, pero aquí se emplearon para determinar  $\mu_0 H^{Pauli}$ .

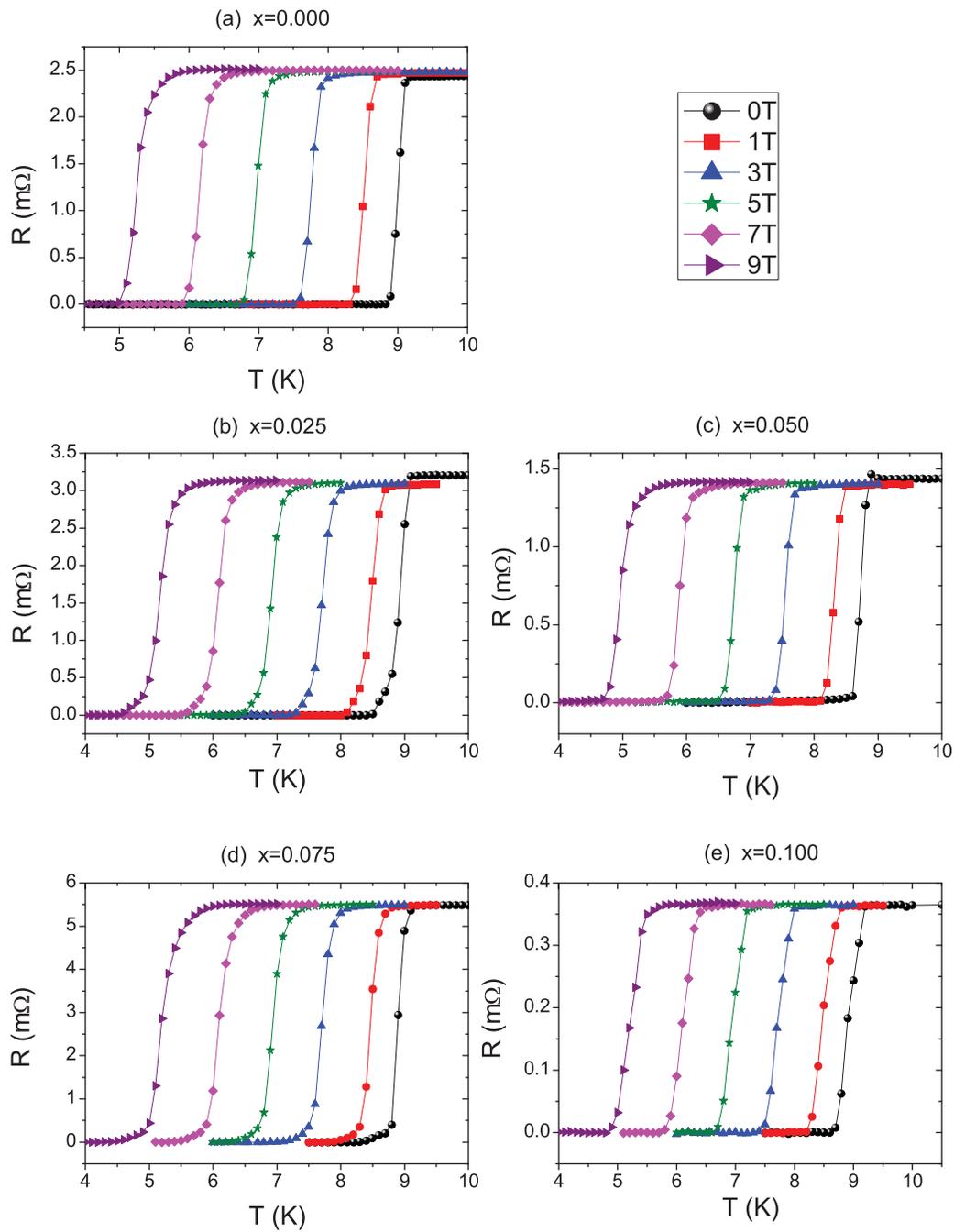


Figura 4-23: Curvas de la resistencia eléctrica  $R$  como función de la temperatura  $T$ , sometidas a un campo magnético de 0, 1, 3, 5, 7 y 9 T, del sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$ .

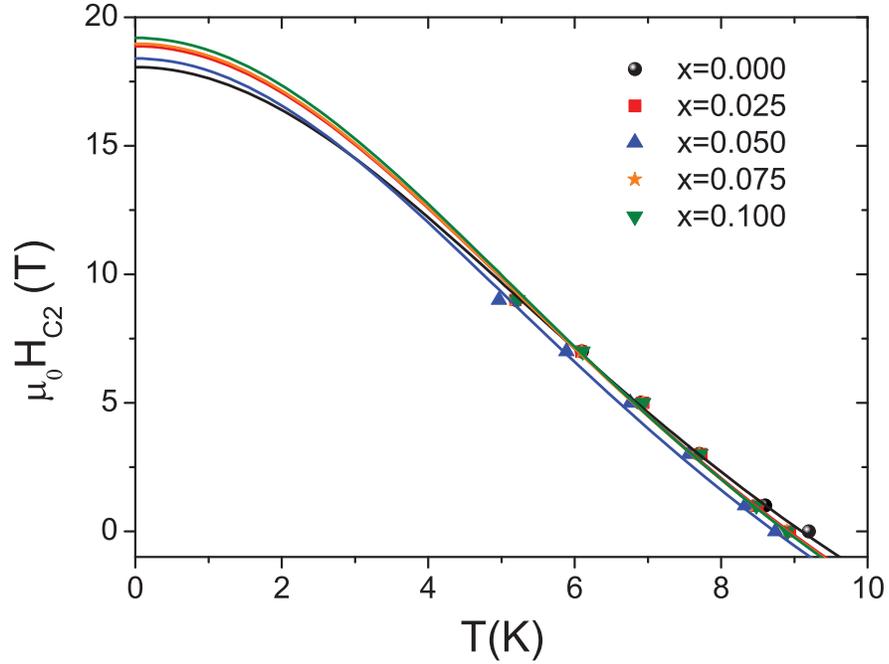


Figura 4-24: Campo crítico superior,  $\mu_0 H_{C2}$  en T, como función de la temperatura  $T$ . La línea sólida representa el mejor ajuste a la teoría de Ginzburg-Landau (ecuación 1-36).

Tabla 4-9: Parámetros del sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$ ; temperatura crítica  $T_C$ (K), campo crítico  $\mu_0 H_{C2}(0)$ (T), longitud de coherencia  $\xi(0)$ (Å),  $[d\mu_0 H_{C2}/dT]_{T=T_C}$ (T/K) y  $\mu_0 H^{Pauli}$ (T).

| Parámetro                    | x=0.000          | x=0.025          | x=0.050          | x=0.075          | x=0.100          |
|------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| $T_C$                        | 9                | 8.93             | 8.73             | 8.9              | 8.89             |
| $\mu_0 H_{C2}(0)_{G-L}$      | $18.06 \pm 0.4$  | $18.87 \pm 0.4$  | $18.4 \pm 0.4$   | $18.97 \pm 0.4$  | $19.2 \pm 0.4$   |
| $\xi(0)_{G-L}$               | $42.69 \pm 0.47$ | $41.76 \pm 0.44$ | $42.29 \pm 0.46$ | $41.65 \pm 0.44$ | $41.4 \pm 0.43$  |
| $[d\mu_0 H_{C2}/dT]_{T=T_C}$ | $-2.29 \pm 0.05$ | $-2.43 \pm 0.03$ | $-2.4 \pm 0.04$  | $-2.45 \pm 0.04$ | $-2.47 \pm 0.03$ |
| $\mu_0 H_{C2}(0)_{WHH}$      | $14.5 \pm 0.31$  | $15.04 \pm 0.19$ | $14.52 \pm 0.24$ | $15.11 \pm 0.25$ | $15.22 \pm 0.18$ |
| $\xi(0)_{WHH}$               | $47.64 \pm 0.51$ | $46.78 \pm 0.3$  | $47.61 \pm 0.39$ | $46.67 \pm 0.39$ | $46.5 \pm 0.27$  |
| $\mu_0 H^{Pauli}$            | $19.06 \pm 1.46$ | $67.8 \pm 1.56$  | $43.49 \pm 2.85$ | $28.09 \pm 1.54$ | $26.14 \pm 1.23$ |

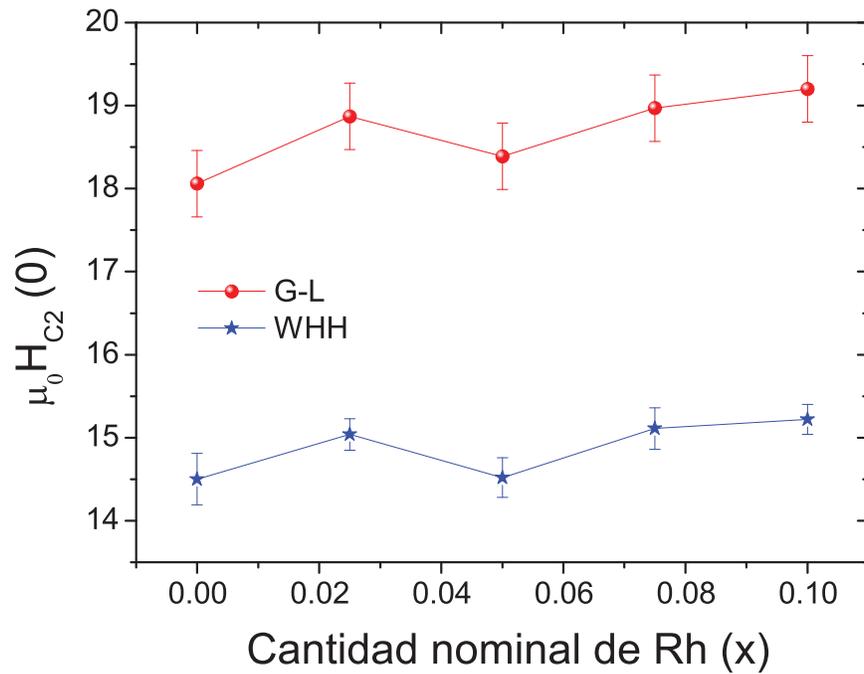


Figura 4-25: Campo crítico superior,  $\mu_0 H_{C2}(0)$  en T, como función de la cantidad nominal de Rh. Valores obtenidos con la ecuación de Ginzburg- Landau (G-L) y la ecuación de Werthamer-Helfand-Hohenberg (WHH).

### Mediciones de calor específico

Para obtener algunos de los parámetros característicos del estado superconductor y normal de las muestras del sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$ , se realizaron mediciones de la capacidad calorífica como función de la temperatura. En la figura 4-26 se presentan las curvas de  $C_P(T)/T$  como función de  $T^2$ , a temperaturas bajas. Se observa la transición al estado superconductor como un incremento abrupto en el calor específico. La presencia de las fases superconductoras  $\alpha - \text{Mo}_2\text{C}$  y  $\beta - \text{Mo}_2\text{C}$  se ve reflejada a bajas temperaturas.

De igual manera que en el caso de las muestras impurificadas con Pd, para determinar el calor específico electrónico,  $C_e(T)$ , se resta a  $C_P$  el término asociado a la red, lo cual se puede expresar como  $C_e(T) = C_P(T) - \beta T^3$  [17,18]. De las curvas  $C_e(T)$  se determina el salto en el calor específico,  $\Delta C$ , y la  $T_C$  tomando la temperatura correspondiente al punto medio de dicho salto. En la figura 4-13 se ilustra la manera en que se determinaron estos parámetros. La figura 4-27, presenta en forma gráfica como cambia la  $T_c$  con la cantidad nominal de Rh en las muestras. Nuevamente se puede argumentar que la no homogeneidad de las muestras pudiese estar vinculada a la no concordancia de las temperaturas de transición en medidas de  $C$  y  $R$  en función de  $T$ , este hecho también se ha observado en muestras no homogéneas de  $\text{CePt}_3\text{Si}$  [2].

La estimación de los parámetros en el estado superconductor y normal reportados en la tabla 4-10, se realizó siguiendo los mismos procedimientos empleados con las muestras del sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$ , y que se describieron anteriormente.

A excepción de la muestra correspondiente a  $x=0.100$ , los resultados obtenidos para  $N(0)$  vuelven a mostrar un comportamiento al esperado por BCS (ecuación 1-25), ya que un incremento de la  $T_C$  va seguido por un incremento de la  $N(0)$  y viceversa. El comportamiento de la  $T_C$  sigue la tendencia que se obtuvo en las mediciones de  $M$  y  $R$  como función de  $T$ .

Los valores obtenidos para  $\lambda_{ep}$  reportados en la tabla 4-10, permiten clasificar el acoplamiento electrón-fonón, en el sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$ , como un acoplamiento intermedio ( $\lambda_{ep} < 1$ ) [29].

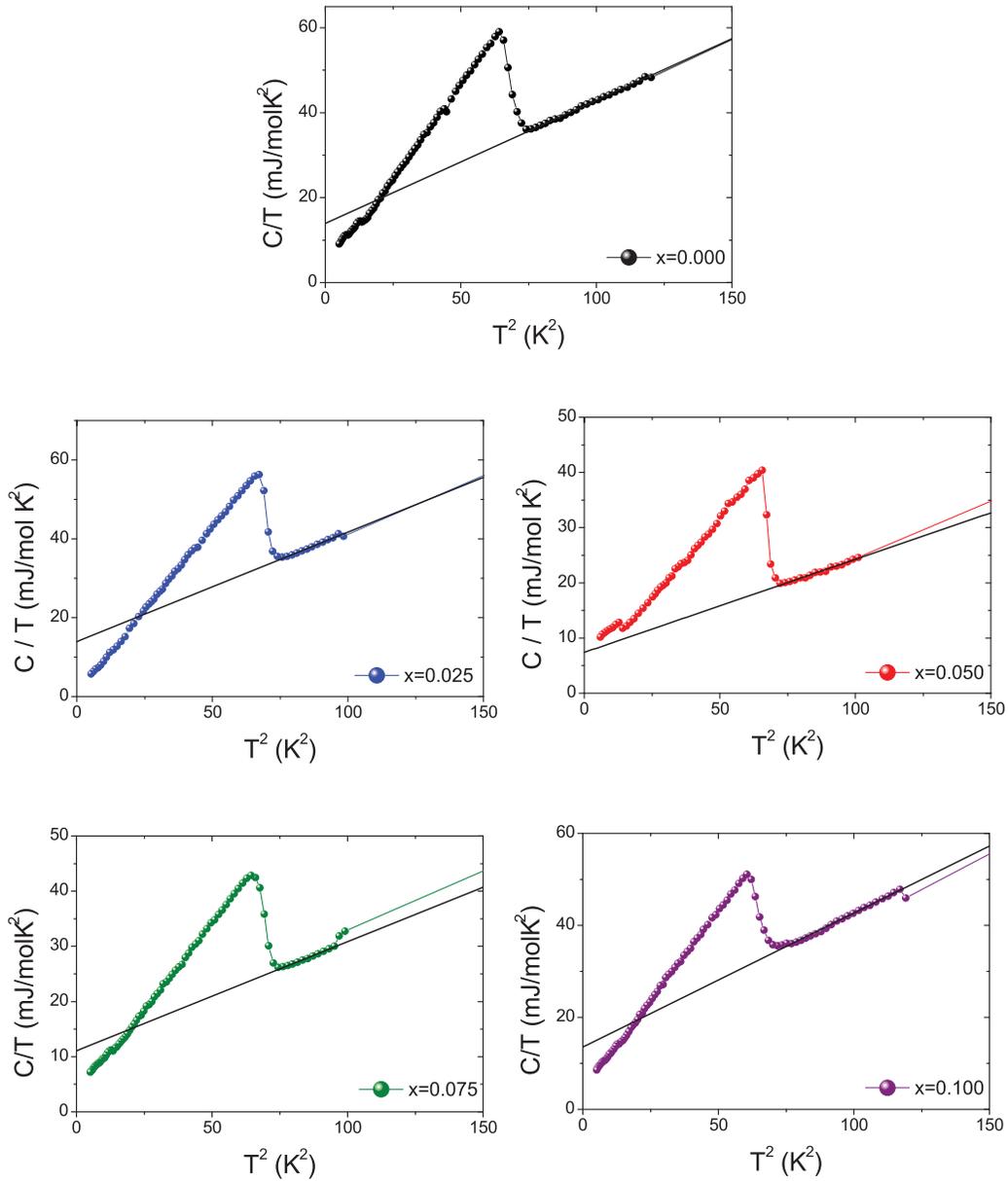


Figura 4-26: Conjunto de curvas de  $C/T$  como función de  $T^2$ , correspondientes a las muestras del sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$ . Puede observarse el ajuste lineal realizado para obtener los parámetros  $\gamma$  y  $\beta$

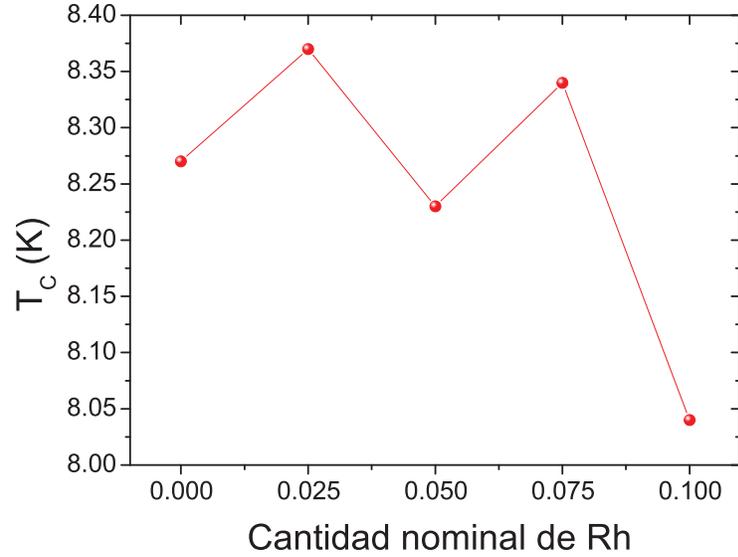


Figura 4-27:  $T_c$  como función de la cantidad nominal de Rh. Valores correspondientes a las muestras del sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$  con  $x=0.000, 0.025, 0.050, 0.075$  y  $0.100$ . Valores obtenidos de las mediciones de calor específico.

Tabla 4-10: Parámetros del estado normal y superconductor obtenidos a partir del calor específico de las muestras del sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$ ;  $T_c$  (K),  $\gamma$  (mJ/molK<sup>2</sup>),  $\beta$  (mJ/molK<sup>4</sup>),  $\Theta_D$  (K),  $\Delta U(0)$  (mJ/mol),  $N(0)$  (1/eV),  $2\Delta_0$  (meV),  $2\Delta_0/k_B T_c$ ,  $\Delta C/\gamma T_c$  y  $\lambda_{ep}$ .

| Parámetro             | x=0.000    | x=0.025    | x=0.050     | x=0.075     | x=0.100     |
|-----------------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| $T_c$                 | 8.27       | 8.37       | 8.23        | 8.34        | 8.04        |
| $\gamma$              | 13.9±0.5   | 13.9±1     | 7.4±0.4     | 11.1±0.5    | 13.5±0.4    |
| $\beta$               | 0.29±0.005 | 0.278±0.01 | 0.169±0.004 | 0.198±0.006 | 0.291±0.005 |
| $\Theta_D$            | 343±2      | 347±4      | 410±3       | 389±4       | 342±2       |
| $\Delta U(0)$         | 348.83±1   | 242.05±1.7 | 278.01±1.41 | 215.42±1    | 204.16±0.8  |
| $N(0)$                | 2.96±0.1   | 2.96±0.21  | 1.58±0.09   | 2.36±0.11   | 2.86±0.09   |
| $2\Delta_0$           | 3.12±0.24  | 11.1±2.52  | 7.12±0.46   | 4.6±0.34    | 4.28±0.21   |
| $2\Delta_0/k_B T_c$   | 4.38±0.34  | 7.69±0.54  | 5.02±0.66   | 3.2±0.45    | 3.09±0.19   |
| $\Delta C/\gamma T_c$ | 1.7±0.06   | 1.58±0.12  | 2.88±0.16   | 1.56±0.07   | 1.26±0.04   |
| $\lambda_{ep}$        | 0.72±1.07  | 0.72±2.14  | 0.68±1.48   | 0.69±1.53   | 0.72±1.06   |

La figura 4-28 muestra las curvas de  $C_{es}/\gamma T_C$  como función de la temperatura reducida  $T/T_C$  para el sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$ , en donde cada curva se ajustó a una función exponencial. Se encontró que el ajuste se desvía del comportamiento exponencial para las muestras impurificadas con Rh. Las curvas se ajustan a una ley de potencias, quedando el exponente alrededor de 2.5, de igual forma que con las muestras impurificadas con Pd esto hace pensar que la impurificación con Rh afecta la superficie de Fermi iniciando la formación de nodos en la brecha. En general se observa que los datos nuevamente no ajustan a un comportamiento tipo exponencial, ya que muestran un comportamiento de ley de potencias. Al igual que con las muestras con Pd, el ajuste se realizó en la región de temperatura  $4 \text{ K} \leq T \leq T_C$ , lo anterior para reducir el efecto de la presencia de la fase superconductora  $\text{Mo}_2\text{C}$ .

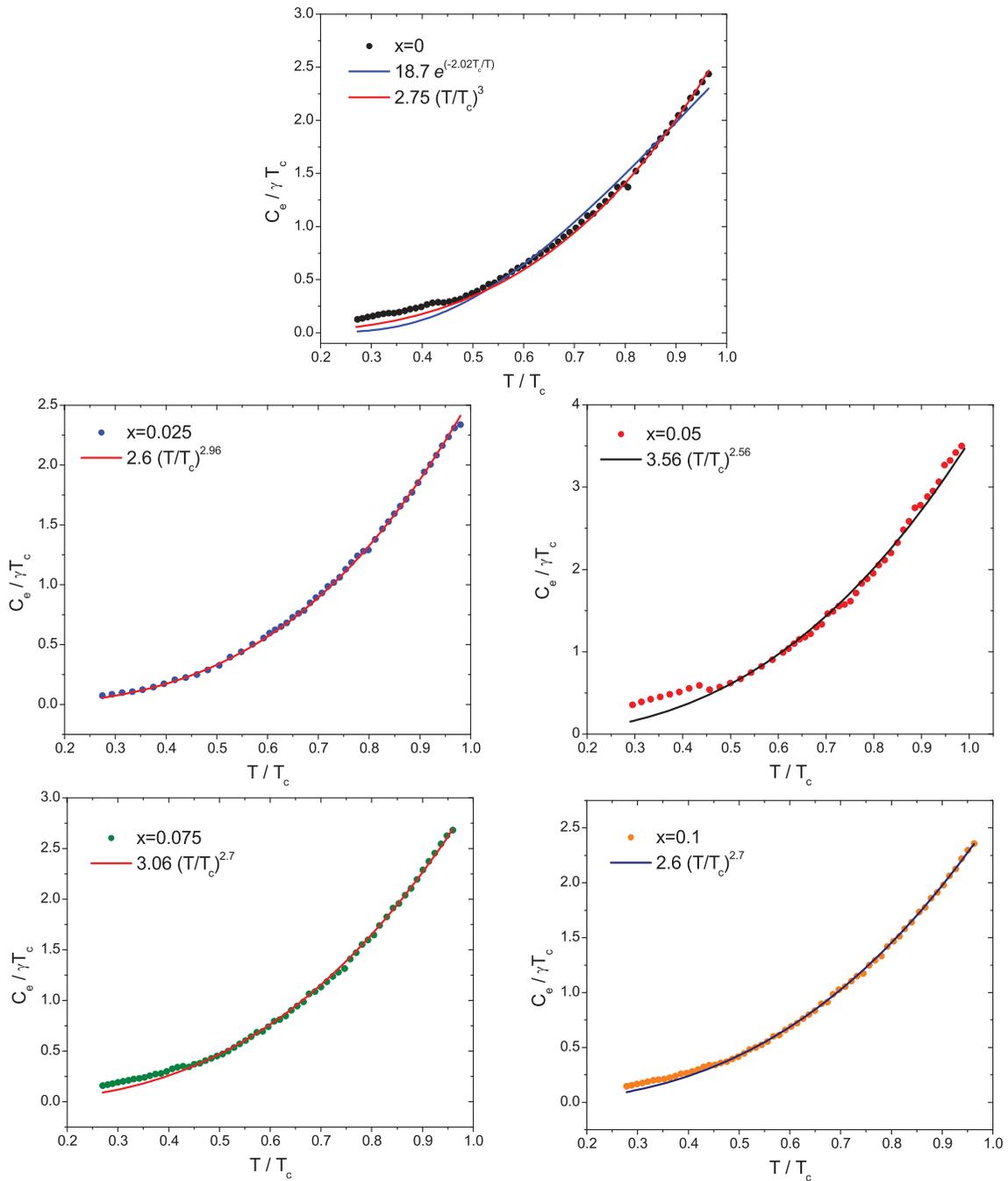


Figura 4-28: Curvas de  $C_e/\gamma T_C$  como función de la temperatura reducida  $T/T_C$  correspondientes a las muestras del sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$ . Cada curva presenta los respectivos ajustes realizados con la función  $b(T/T_C)^n$ , en la región  $0.45 \leq (T/T_C) \leq 1$ .

# Capítulo 5

## Conclusiones

Se ha estudiado el efecto de la sustitución del Al por Pd y Rh sobre las propiedades superconductoras del compuesto  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ . La síntesis del compuesto se obtuvo por el método de fundición por arco. Las muestras obtenidas son policristalinas y corresponden a los sistemas  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$  y  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$ , con  $x=0.000, 0.025, 0.050, 0.075$  y  $0.100$ . Todas las muestras presentaron superconductividad de bulto. De acuerdo a los resultados anteriormente discutidos, se puede concluir lo siguiente:

- La sustitución de Al por Pd y Rh en los sistemas  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$  y  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$  propicia un aumento sistemático del parámetro de red  $a$ , conforme la cantidad nominal de Pd y Rh se incrementa en los sistemas.
- En general la  $T_C$  decae conforme la cantidad nominal de Pd y Rh se incrementa en los sistemas  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$  y  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$ , esto se ve reflejado en las mediciones de resistencia eléctrica y magnetización como función de la temperatura.
- La correlación de la  $T_C$  y el parámetro de red  $a$  a través de la cantidad nominal Pd o Rh indica que  $T_C$  disminuye al aumentar  $a$ . De acuerdo al comportamiento de  $T_C$  en función de  $a$ , podemos concluir que el efecto de una presión negativa en la estructura cristalina, reflejada en el incremento de  $a$ , conlleva a una reducción de  $T_C$  en ambos sistemas.

## 5. Conclusiones

---

- Para el sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$ , la longitud de coherencia  $\xi(0)$  presenta una tendencia a incrementarse respecto al contenido nominal de Pd, lo anterior dentro del margen de error de los datos.
- Los valores obtenidos de  $2\Delta_0/k_B T_C$  y  $\Delta C/\gamma T_C$ , indican que para el compuesto  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  se tiene un acoplamiento fuerte de la interacción electrónica dado que son mayores a lo predicho por la teoría BCS. Para el caso del sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$  los valores de  $2\Delta_0/k_B T_C$  y  $\Delta C/\gamma T_C$  indican un acoplamiento débil y fuerte de la interacción electrónica respectivamente. En el sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$  dichos parámetros indican un acoplamiento fuerte de la interacción electrónica.
- Los resultados de la constante de acoplamiento electrón-fonón  $\lambda_{ep}$ , permiten clasificar como intermedio el acoplamiento electrón-fonón en ambos sistemas.
- La dependencia en temperatura del calor específico electrónico es proporcional a  $T^n$ , lo cual indica que este compuesto no cumple con la predicción de BCS. Este comportamiento permite catalogarlo como un superconductor no convencional. Esta característica se ve reforzada por la substitución del Al ya que  $n$  disminuye de 3 hasta aproximadamente 2.5 al incrementar el contenido de Pd o de Rh. Este comportamiento es una evidencia de la formación de nodos en la brecha superconductora y por lo tanto se puede considerar como anisotrópica.

# Referencias y bibliografía

- [1] E. Bauer y M. Sigrist, *Non-Centrosymmetric Superconductors: Introduction and Overview*. (Springer, 2012).
- [2] T. Takeuchi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 014702 (2007).
- [3] K. H. Bennemann y J. B. Ketterson, *Superconductivity Vol. II* (Springer, 2008).
- [4] I. Bonalde, W. Brämer-Escamilla, y E. Bauer, Phys. Rev. Lett. **94**, 207002 (2005).
- [5] M. Nicklas *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 180511 (2010).
- [6] H. Takeya, M. ElMassalami, S. Kasahara, y K. Hirata, Phys. Rev. B **76**, 104506 (2007).
- [7] K. Togano *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 247004 (2004).
- [8] H. Takeya, S. Kasahara, M. E. Massalami, K. Hirata, y K. Togano, Physica C **463-465**, 111 (2007).
- [9] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 1a ed. (Addison-Wesley, 1956).
- [10] U. Schmueli, *Theories and Techniques of Crystal Structure Determination*, 1a ed. (Oxford Science Publications, 2007).
- [11] D. E. Sands, *Introducción a la Cristalografía* (Editorial Reverté, 1993).
- [12] H. M. Rietveld, Journal of Applied Crystallography **2**, 65 (1969).

- [13] R. A. Young, *The Rietveld Method* (Oxford University Press, 1993).
- [14] J. P. McKelvey, *Física del Estado Sólido y de Semiconductores*, 8a ed. (Limusa Noriega Editores, 1996).
- [15] P. V. Pávlov y A. F. Jojlov, *Física del Estado Sólido* (Mir Moscú, 1987).
- [16] F. C. Brown, *Física de los Sólidos* (Editorial Reverté, 1970).
- [17] A. Tari, *The Specific Heat of Matter at Low Temperatures* (Imperial College Press, 2003).
- [18] E. S. R. Gopal, *Specific Heats at Low Temperatures* (Plenum Press, 1966).
- [19] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, 2nd ed. (McGraw-Hill, 1996).
- [20] J. P. Carbotte, *Rev. Mod. Phys.* **62**, 1027 (1990).
- [21] M. E., *Phys. Rev.* **78**, 477 (1950).
- [22] A. C. Reynolds, B. Serin, W. H. Wright, y L. B. Nesbitt, *Phys. Rev.* **78**, 487 (1950).
- [23] J. Bardeen, L. N. Cooper, y J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [24] L. N. Cooper, *Phys. Rev.* **104**, 1189 (1956).
- [25] C. P. Poole, H. A. Farach, R. J. Creswick, y R. Prozorov, *Superconductivity*, 2a ed. (Academic Press, 2007).
- [26] C. Enss y S. Hunklinger, *Low Temperature Physics* (Springer, 2005).
- [27] V. Ambegaokar y L. Tewordt, *Phys. Rev.* **134**, A805 (1964).
- [28] D. J. Scalapino, Y. Wada, y J. C. Swihart, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 102 (1965).
- [29] W. L. McMillan, *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968).
- [30] P. Morel y P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **125**, 1263 (1962).

- [31] J. R. Reitz, F. J. Milford, y R. W. Christy, *Fundamentos de la Teoría Electromagnética*, 3a ed. (Addison-Wesley-Iberoamericana, 1986).
- [32] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter* (Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, 2001).
- [33] B. D. Cullity y C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, 2a ed. (Wiley, 2009).
- [34] H. Ibach y H. Lüth, *Solid State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science*, 4a ed. (Springer, 2009).
- [35] A. C. Rose-Innes y E. H. Rhoderick, *Introduction to Superconductivity*, Reimpresión de la 2a ed. (Pergamon Press, 1994).
- [36] E. Bauer *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 064511 (2010).
- [37] H. J. Fink, A. C. Thorsen, E. Parker, V. F. Zackay, y L. Toth, Phys. Rev. **138**, A1170 (1965).
- [38] A. B. Karki *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 064512 (2010).
- [39] A. B. Karki *et al.*, Phys. Rev. B **83**, 144525 (2011).
- [40] N. R. Werthamer, E. Helfand, y P. C. Hohenberg, Phys. Rev. **147**, 295 (1966).
- [41] A. M. Clogston, Phys. Rev. Lett. **9**, 266 (1962).
- [42] C. P. Poole, *Handbook of Superconductivity* (Academic Press, 2000).
- [43] W. Jeitschko, H. Nowotny, y F. Benesovsky, Mh. Chem. **94**, 247 (1963).
- [44] W. Jeitschko, H. Nowotny, y F. Benesovsky, Mh. Chem. **95**, 30 (1964).
- [45] T. He *et al.*, Nature **411**, 54 (2001).

- [46] J. S. Kim, R. K. Kremer, O. Jepsen, y A. Simon, *Current Applied Physics* **6**, 897 (2006).
- [47] G. Amano, S. Akutagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, y J. Akimitsu, *Journal of the Physical Society of Japan* **73**, 530 (2004).
- [48] K. Yamaura, Q. Huang, y E. Takamaya-Muromachi, *Physica C* **468**, 1135 (2008).
- [49] W. H. Lee, H. K. Zeng, Y. D. Yao, y Y. Y. Chen, *Physica C* **266**, 138 (1996).
- [50] L. P. Gor'kov y E. I. Rashba, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 037004 (2001).
- [51] H. Q. Yuan *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 017006 (2006).
- [52] M. Nishiyama, Y. Inada, y G.-q. Zheng, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 047002 (2007).
- [53] K. V. Samokhin, E. S. Zijlstra, y S. K. Bose, *Phys. Rev. B* **69**, 094514 (2004).
- [54] K. V. Samokhin, E. S. Zijlstra, y S. K. Bose, *Phys. Rev. B* **70**, 069902 (2004).
- [55] W. Jeitschko, H. Nowotny, y F. Benesovsky, *Mh. Chem.* **95**, 1212 (1964).
- [56] H. Nyman, C. E. Carroll, y B. G. Hyde, *Zeitschrift für Kristallographie* **196**, 39 (1991).
- [57] J. Johnston, L. E. Toth, K. Kennedy, y E. R. Parker, *Solid State Commun.* **2**, 123 (1964).
- [58] I. Bonalde *et al.*, *Phys. Rev. B* **84**, 134506 (2011).
- [59] C. N. Kuo, H. F. Liu, y C. S. Lue, *Phys. Rev. B* **85**, 052501 (2012).
- [60] T. Koyama *et al.*, *Phys. Rev. B* **84**, 212501 (2011).
- [61] T. Koyama *et al.*, *Journal of the Physical Society of Japan* **81SB**, SB008 (2012).
- [62] T. Koyama *et al.*, *Journal of the Physical Society of Japan* **82**, 073709 (2013).

- [63] M. Sigrist y K. Ueda, *Rev. Mod. Phys.* **63**, 239 (1991).
- [64] N. Hayashi, K. Wakabayashi, P. A. Frigeri, y M. Sigrist, *Phys. Rev. B* **73**, 092508 (2006).
- [65] R. S. Macomber, *A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy* (John Wiley & Sons, Inc., 1998).
- [66] M. Ladd y R. Palmer, *Structure Determination by X-Ray Crystallography*, 5a ed. (Springer, 2013).
- [67] L. Lutterotti, D. Chateigner, S. Ferrari, y J. Ricote, *Thin Solid Films* **450**, 34 (2004), Proceedings of Symposium M on Optical and X-Ray Metrology for Advanced Device Materials Characterization, of the E-MRS 2003 Spring Conference.
- [68] J. B. Forsyth y G. Gran, *Acta Crystallographica* **15**, 100 (1962).
- [69] B. T. Matthias y J. K. Hulm, *Phys. Rev.* **87**, 799 (1952).
- [70] W. Meissner y H. Franz, *Z. Physik* **65**, 30 (1930).
- [71] W. Martienssen y H. Warlimont, *Handbook of Condensed Matter and Materials Data* (Springer, 2005).
- [72] A. R. Denton y N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. A* **43**, 3161 (1991).
- [73] T. Mochiku *et al.*, *Physica C* **445**, 57 (2006).
- [74] L. Li, K. Nishimura, J. Ishiyama, y K. Mori, *Physica C* **468**, 244 (2008).
- [75] S. Harada, J. J. Zhou, Y. G. Yao, Y. Inada, y G.-q. Zheng, *Phys. Rev. B* **86**, 220502 (2012).
- [76] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, y P. Scardi, *Journal of Applied Crystallography* **32**, 36 (1999).

- [77] Y. Ihara *et al.*, Journal of Physics: Conference Series **400**, 022033 (2012).
- [78] H. H. Sung, S. Y. Chou, K. J. Syu, y w. H. Lee, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 165207 (2008).
- [79] P. Badica, T. Kondo, y K. Togano, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 1014 (2005).
- [80] P. Badica *et al.*, Appl. Phys. Lett. **85**, 19 (2004).
- [81] T. Klimczuk, F. Ronning, V. Sidorov, R. J. Cava, y J. D. Thompson, Phys. Rev. Lett. **99**, 257004 (2007).
- [82] L. E. Toth y J. Zbasnik, Acta Metallurgica **16**, 1177 (1968).
- [83] A. D. Bortolozo, Z. Fisk, O. H. Sant'Anna, C. A. M. dos Santos, y A. J. S. Machado, Physica C **469**, 256 (2009).
- [84] B. Joshi, A. Thamizhavel, y S. Ramakrishnan, Phys. Rev. B **84**, 064518 (2011).
- [85] D. Reith, C. Blass-Schenner, y R. Podloucky, Phys. Rev. B **86**, 104105 (2012).
- [86] S. K. Bose y E. S. Zijlstra, Physica C **432**, 173 (2005).
- [87] H. Takeya *et al.*, Journal of the Physical Society of Japan **80**, 013702 (2011).
- [88] A. N. Christensen, Acta Chemica Scandinavica **31A**, 509 (1977).
- [89] E. Parthé y V. Sadogopan, Acta Crystallographica **16**, 202 (1963).
- [90] T. P. S. Clair *et al.*, Surface Science **426**, 187 (1999).

# Apéndices

# Apéndices A

## Celda unitaria del compuesto



## A. Celda unitaria del compuesto $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$

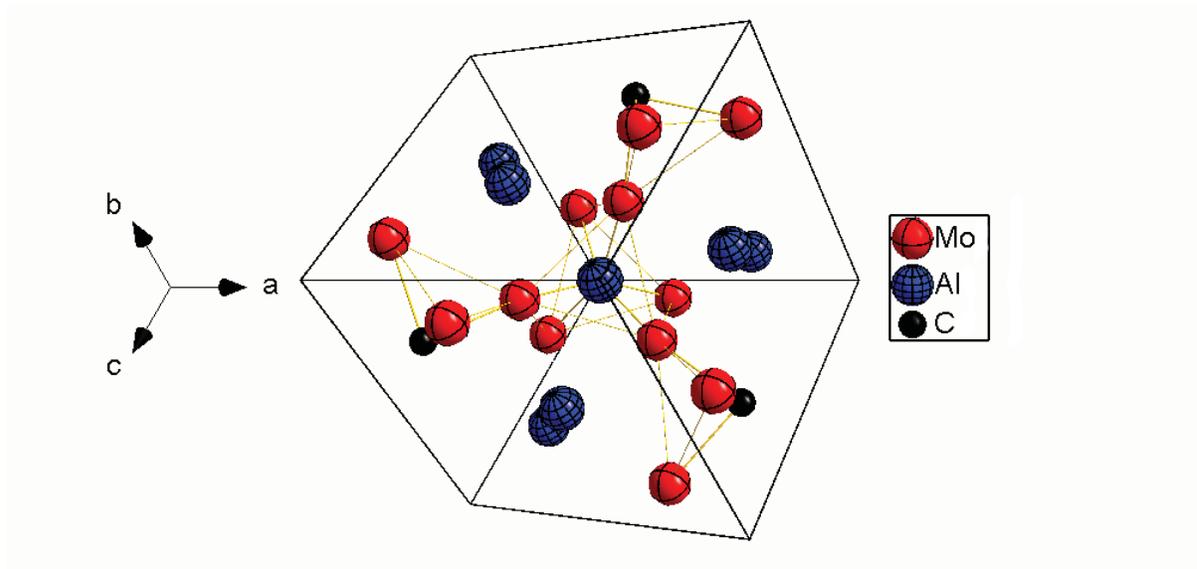


Figura A-1: Vista tridimensional, en la dirección  $[111]$ , de la celda unitaria del compuesto  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ .

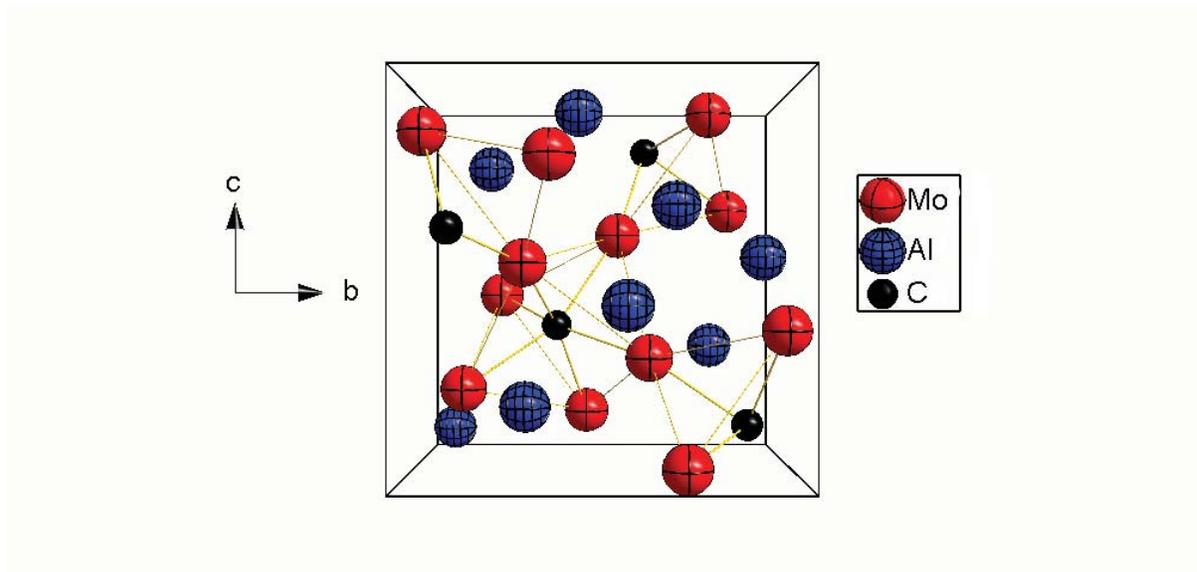


Figura A-2: Vista tridimensional, en la dirección  $[100]$ , de la celda unitaria del compuesto  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ .

## A. Celda unitaria del compuesto $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$

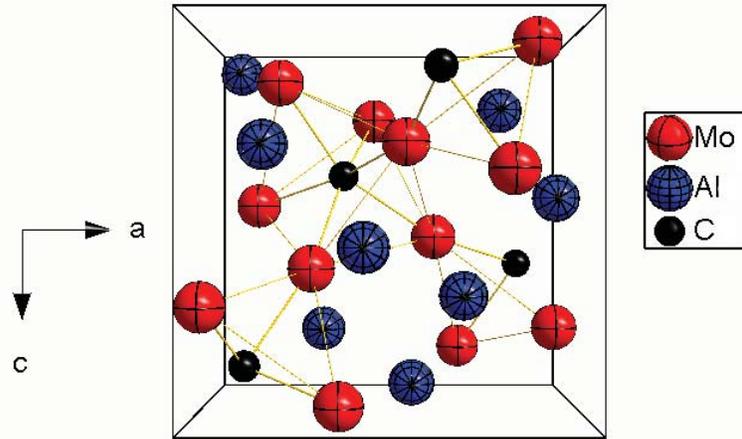


Figura A-3: Vista tridimensional, en la dirección  $[010]$ , de la celda unitaria del compuesto  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ .

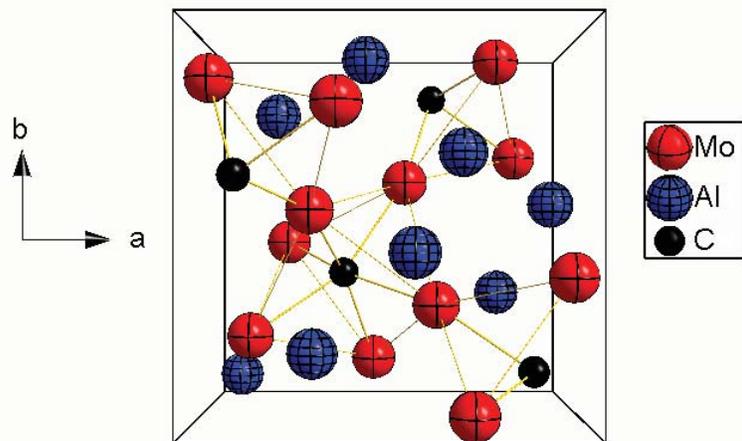


Figura A-4: Vista tridimensional, en la dirección  $[001]$ , de la celda unitaria del compuesto  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ .

# Apéndices B

## Refinamientos Rietveld

## B. Refinamientos Rietveld

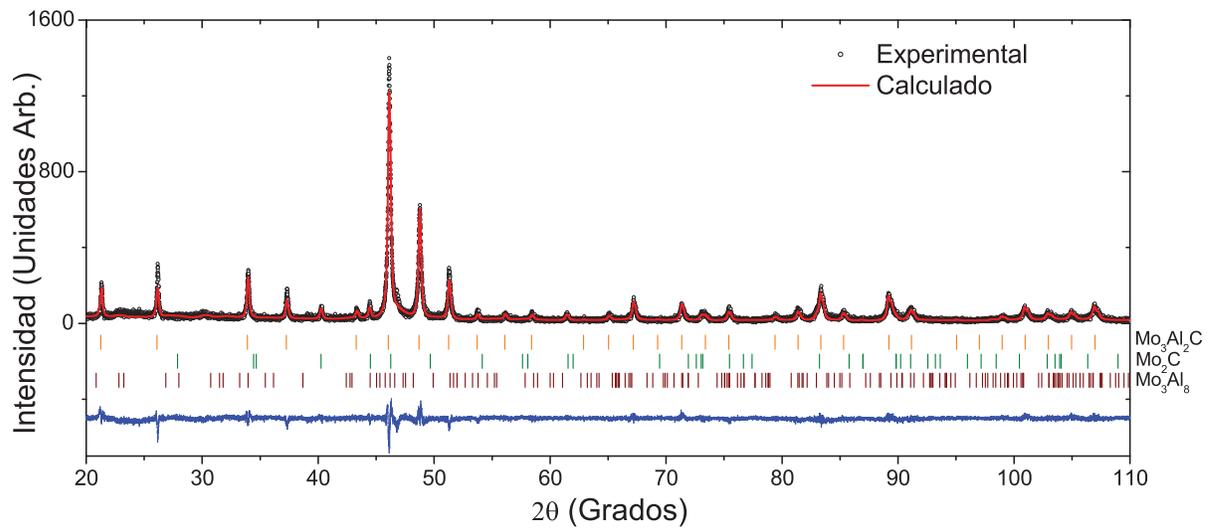


Figura B-1: Refinamiento del difractograma de la muestra  $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.975}\text{Pd}_{0.025}\text{C}$ .

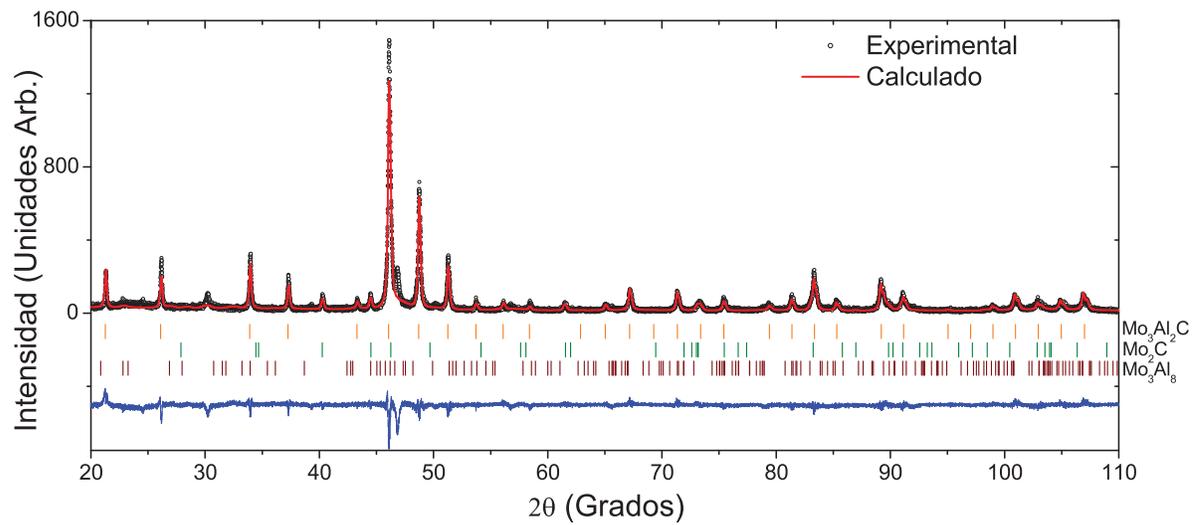


Figura B-2: Refinamiento del difractograma de la muestra  $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.950}\text{Pd}_{0.050}\text{C}$ .

## B. Refinamientos Rietveld

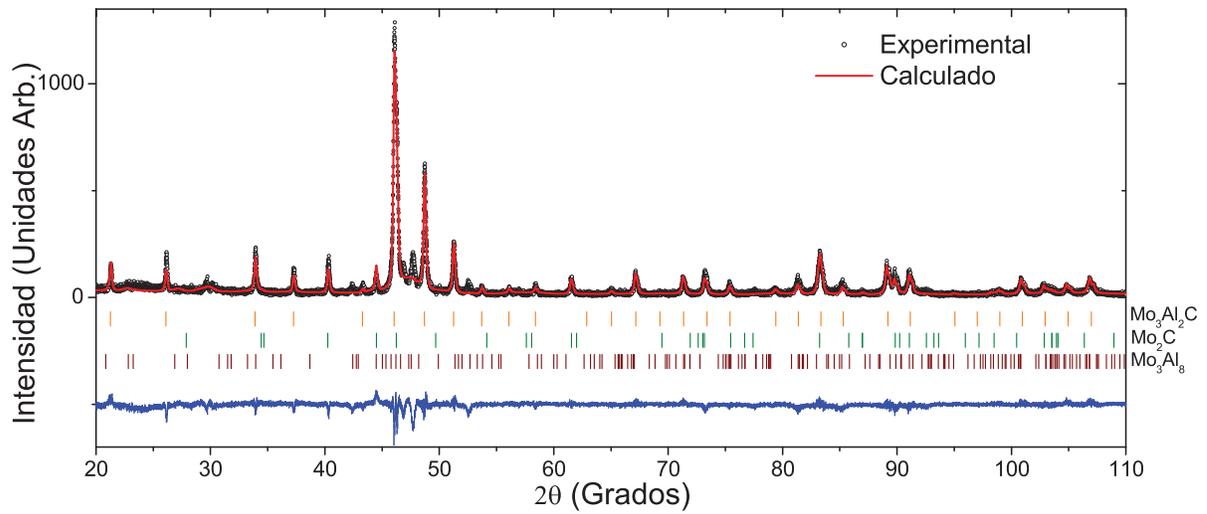


Figura B-3: Refinamiento del difractograma de la muestra  $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.925}\text{Pd}_{0.075}\text{C}$ .

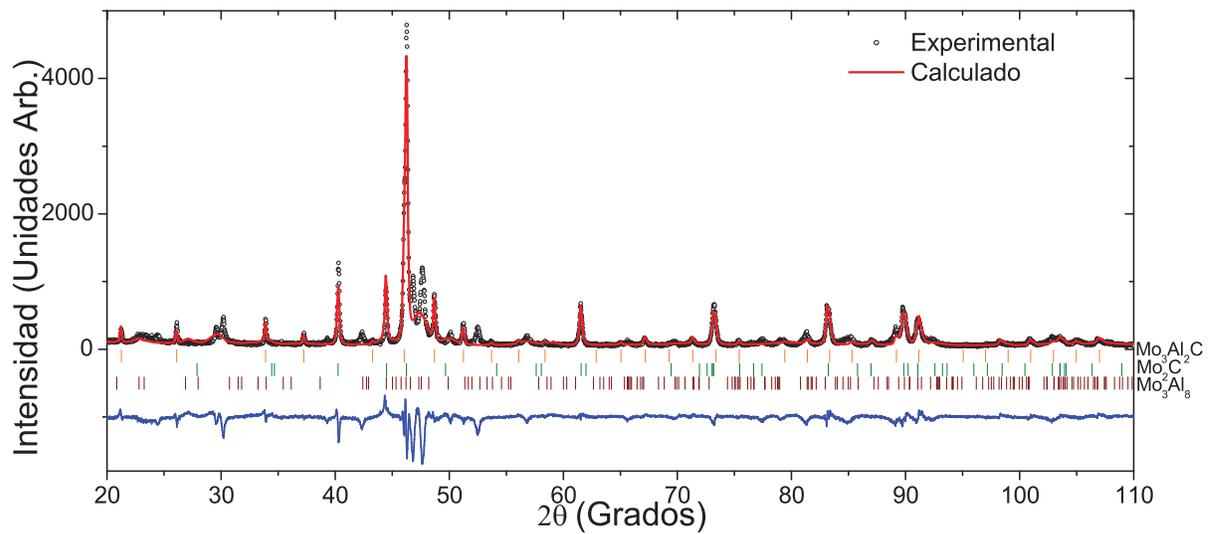


Figura B-4: Refinamiento del difractograma de la muestra  $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.900}\text{Pd}_{0.100}\text{C}$ .

## B. Refinamientos Rietveld

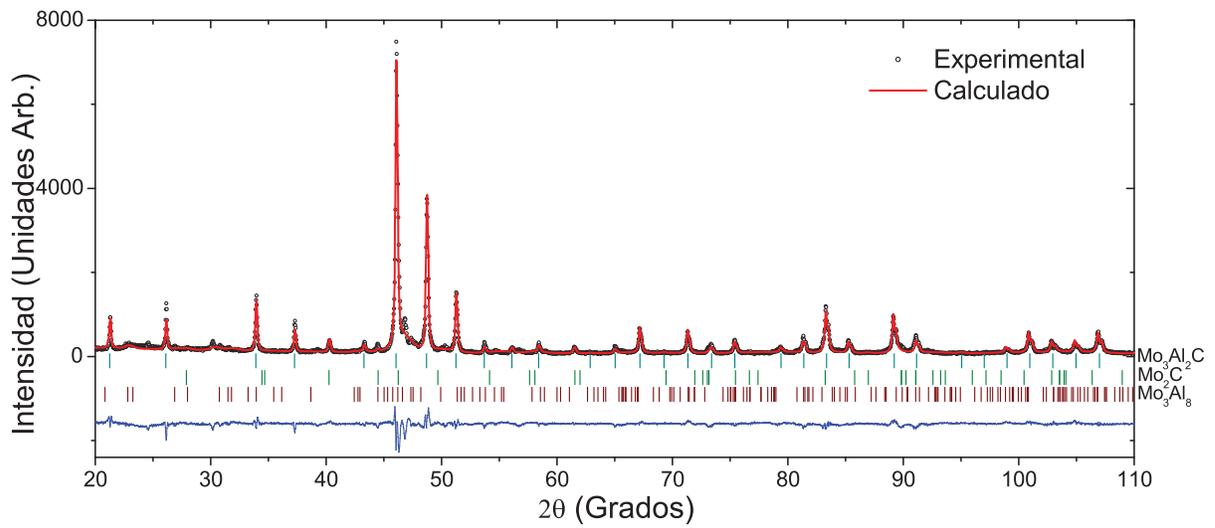


Figura B-5: Refinamiento del difractograma de la muestra  $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.975}\text{Rh}_{0.025}\text{C}$ .

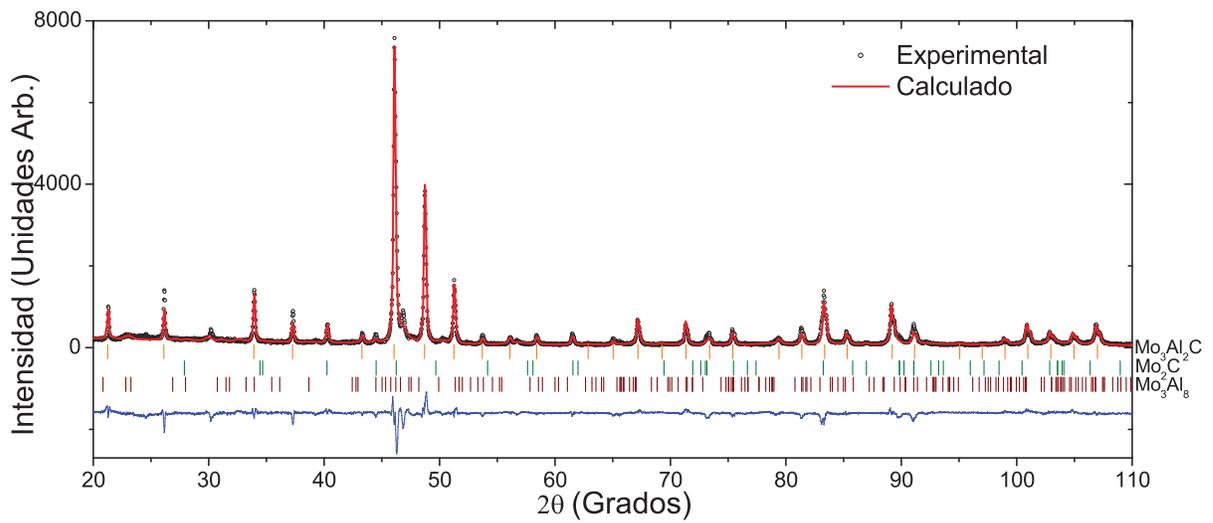


Figura B-6: Refinamiento del difractograma de la muestra  $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.950}\text{Rh}_{0.050}\text{C}$ .

## B. Refinamientos Rietveld

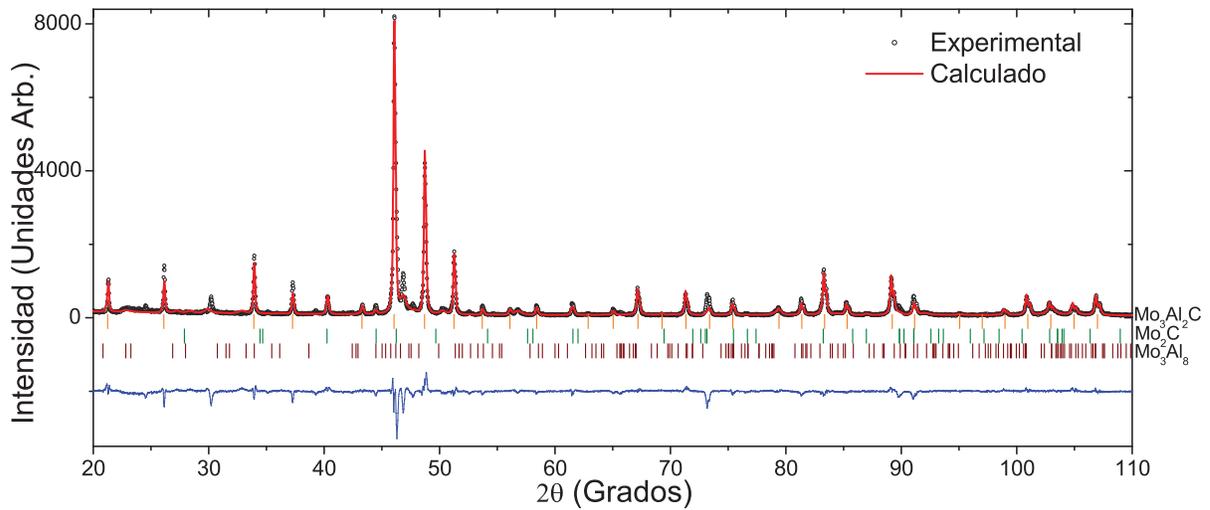


Figura B-7: Refinamiento del difractograma de la muestra  $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.925}\text{Rh}_{0.075}\text{C}$ .

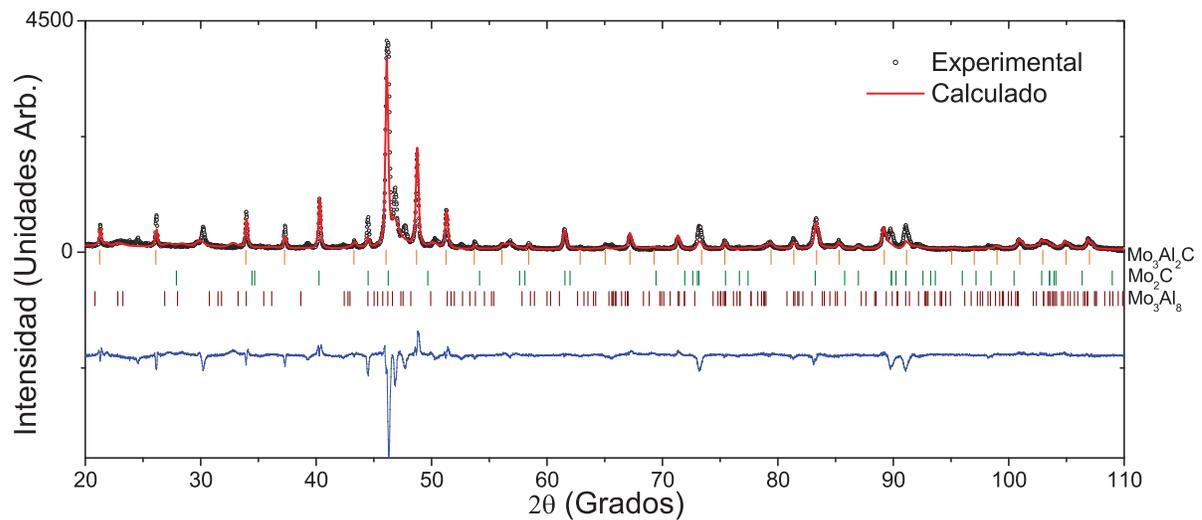


Figura B-8: Refinamiento del difractograma de la muestra  $\text{Mo}_3\text{Al}_{1.900}\text{Rh}_{0.100}\text{C}$ .

# Apéndices C

## Longitudes Interatómicas

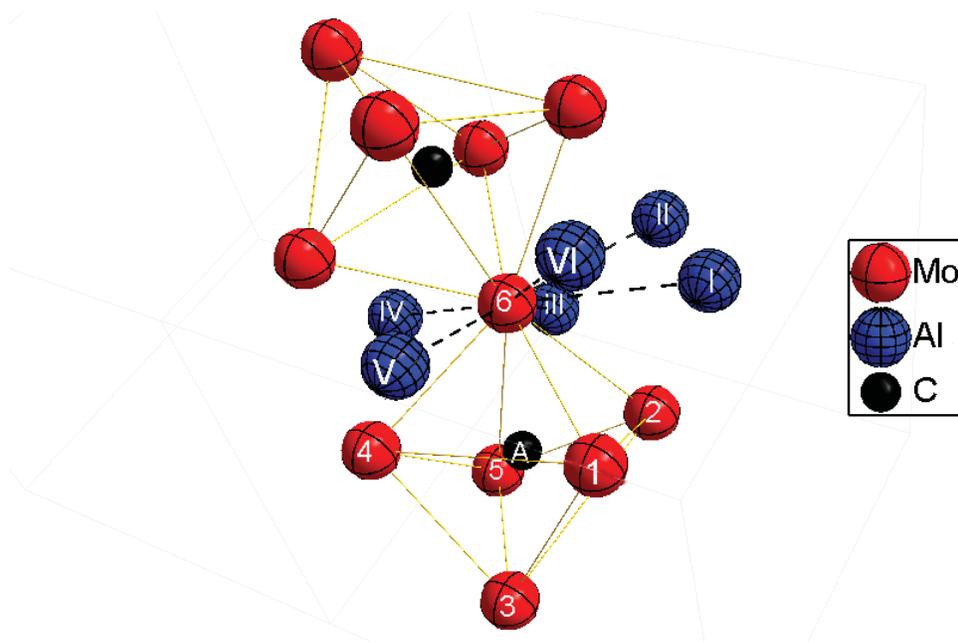


Figura C-1: Vista tridimensional de dos octaedros formados por un conjunto de 6 átomos de Mo con un átomo de C al centro. El átomo de Mo que forma parte de ambos octaedros, se encuentra rodeado por 6 átomos de Al.

## C. Longitudes Interatómicas

Tabla C-1: Distancias interatómicas,  $d$ , en Å. Datos correspondientes al sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Pd}_x\text{C}$ , obtenidos con el programa Diamond de Crystal Impact a partir de la información obtenida con los refinamientos Rietveld. Los superíndices corresponden a las etiquetas de los átomos en la figura C-1.

| Átomos   | x=0.000 | x=0.025 | x=0.050 | x=0.075 | x=0.100 |
|--|---------|---------|---------|---------|---------|
| $\text{Mo}^6 - \text{Al}^{\text{VI}}$            | 2.7518  | 2.8510  | 2.8410  | 2.8383  | 2.7798  |
| $\text{Mo}^6 - \text{Al}^{\text{V}}$             | 2.7518  | 2.8446  | 2.8346  | 2.8318  | 2.7747  |
| $\text{Mo}^6 - \text{Al}^{\text{II}}$            | 2.9178  | 2.9279  | 2.9271  | 2.9278  | 2.9127  |
| $\text{Mo}^6 - \text{Al}^{\text{I}}$             | 2.9197  | 2.8271  | 2.8384  | 2.8433  | 2.8945  |
| $\text{Mo}^6 - \text{Al}^{\text{IV}}$            | 2.9178  | 2.9342  | 2.9334  | 2.9340  | 2.9175  |
| $\text{Mo}^6 - \text{Al}^{\text{III}}$           | 2.9197  | 2.8313  | 2.8425  | 2.8475  | 2.8977  |
| $\text{C}^{\text{A}} - \text{Mo}^4$              | 2.1434  | 2.1499  | 2.1504  | 2.1512  | 2.1568  |
| $\text{C}^{\text{A}} - \text{Mo}^1$              | 2.1434  | 2.1444  | 2.1449  | 2.1457  | 2.1524  |
| $\text{C}^{\text{A}} - \text{Mo}^2$              | 2.1434  | 2.1444  | 2.1449  | 2.1457  | 2.1524  |
| $\text{C}^{\text{A}} - \text{Mo}^3$              | 2.1434  | 2.1444  | 2.1449  | 2.1457  | 2.1524  |
| $\text{C}^{\text{A}} - \text{Mo}^5$              | 2.1434  | 2.1444  | 2.1449  | 2.1457  | 2.1524  |
| $\text{C}^{\text{A}} - \text{Mo}^6$              | 2.1434  | 2.1444  | 2.1449  | 2.1457  | 2.1524  |
| $\text{Mo}^1 - \text{Mo}^2$                      | 2.8993  | 2.8964  | 2.8970  | 2.8982  | 2.8852  |
| $\text{Mo}^1 - \text{Mo}^3$                      | 2.8993  | 2.8964  | 2.8970  | 2.8982  | 2.8852  |
| $\text{Mo}^4 - \text{Mo}^3$                      | 2.8993  | 2.8964  | 2.8970  | 2.8982  | 2.8852  |
| $\text{Mo}^2 - \text{Mo}^5$                      | 2.8993  | 2.8964  | 2.8970  | 2.8982  | 2.8852  |
| $\text{Mo}^5 - \text{Mo}^4$                      | 2.8993  | 2.8964  | 2.8970  | 2.8982  | 2.8852  |
| $\text{Mo}^1 - \text{Mo}^6$                      | 2.8993  | 2.8964  | 2.8970  | 2.8982  | 2.8852  |
| $\text{Mo}^4 - \text{Mo}^6$                      | 2.8398  | 2.8519  | 2.9271  | 2.8537  | 2.9029  |
| $\text{Mo}^3 - \text{Mo}^5$                      | 2.8398  | 2.8519  | 2.9271  | 2.8537  | 2.9029  |
| $\text{Mo}^6 - \text{Mo}^2$                      | 2.8398  | 2.8519  | 2.9271  | 2.8537  | 2.9029  |
| $\text{Mo}^6 - \text{Mo}^5$                      | 2.8398  | 2.8519  | 2.9271  | 2.8537  | 2.9029  |
| $\text{Mo}^1 - \text{Mo}^4$                      | 2.8398  | 2.8519  | 2.9271  | 2.8537  | 2.9029  |
| $\text{Mo}^2 - \text{Mo}^3$                      | 2.8398  | 2.8519  | 2.9271  | 2.8537  | 2.9029  |
| $\text{Al}^{\text{I}} - \text{Al}^{\text{III}}$  | 2.5794  | 2.5421  | 2.5472  | 2.5499  | 2.5847  |
| $\text{Al}^{\text{III}} - \text{Al}^{\text{IV}}$ | 2.5794  | 2.5421  | 2.5472  | 2.5499  | 2.5847  |
| $\text{Al}^{\text{IV}} - \text{Al}^{\text{V}}$   | 2.5794  | 2.5421  | 2.5472  | 2.5499  | 2.5847  |
| $\text{Al}^{\text{V}} - \text{Al}^{\text{VI}}$   | 2.5794  | 2.5421  | 2.5472  | 2.5499  | 2.5847  |
| $\text{Al}^{\text{VI}} - \text{Al}^{\text{II}}$  | 2.5794  | 2.5421  | 2.5472  | 2.5499  | 2.5847  |
| $\text{Al}^{\text{II}} - \text{Al}^{\text{I}}$   | 2.5794  | 2.5421  | 2.5472  | 2.5499  | 2.5847  |

## C. Longitudes Interatómicas

Tabla C-2: Distancias interatómicas,  $d$ , en Å. Datos correspondientes al sistema  $\text{Mo}_3\text{Al}_{(2-x)}\text{Rh}_x\text{C}$ , obtenidos con el programa Diamond de Crystal Impact a partir de la información obtenida con los refinamientos Rietveld. Los superíndices corresponden a las etiquetas de los átomos en la figura C-1.

| Átomos   | x=0.000 | x=0.025 | x=0.050 | x=0.075 | x=0.100 |
|--|---------|---------|---------|---------|---------|
| $\text{Mo}^6 - \text{Al}^{\text{VI}}$            | 2.7518  | 2.7962  | 2.8095  | 2.8101  | 2.7768  |
| $\text{Mo}^6 - \text{Al}^{\text{V}}$             | 2.7518  | 2.7912  | 2.8082  | 2.8044  | 2.7591  |
| $\text{Mo}^6 - \text{Al}^{\text{II}}$            | 2.9178  | 2.9095  | 2.9146  | 2.9122  | 2.9114  |
| $\text{Mo}^6 - \text{Al}^{\text{I}}$             | 2.9197  | 2.8713  | 2.8594  | 2.8599  | 2.9043  |
| $\text{Mo}^6 - \text{Al}^{\text{IV}}$            | 2.9178  | 2.9144  | 2.9159  | 2.9177  | 2.9283  |
| $\text{Mo}^6 - \text{Al}^{\text{III}}$           | 2.9197  | 2.8745  | 2.8602  | 2.8636  | 2.9157  |
| $\text{C}^{\text{A}} - \text{Mo}^4$              | 2.1434  | 2.1575  | 2.1558  | 2.1584  | 2.1584  |
| $\text{C}^{\text{A}} - \text{Mo}^1$              | 2.1434  | 2.1531  | 2.1547  | 2.1534  | 2.1534  |
| $\text{C}^{\text{A}} - \text{Mo}^2$              | 2.1434  | 2.1531  | 2.1547  | 2.1534  | 2.1534  |
| $\text{C}^{\text{A}} - \text{Mo}^3$              | 2.1434  | 2.1531  | 2.1547  | 2.1534  | 2.1534  |
| $\text{C}^{\text{A}} - \text{Mo}^5$              | 2.1434  | 2.1531  | 2.1547  | 2.1534  | 2.1534  |
| $\text{C}^{\text{A}} - \text{Mo}^6$              | 2.1434  | 2.1531  | 2.1547  | 2.1534  | 2.1534  |
| $\text{Mo}^1 - \text{Mo}^2$                      | 2.8993  | 2.8767  | 2.8762  | 2.8733  | 2.8792  |
| $\text{Mo}^1 - \text{Mo}^3$                      | 2.8993  | 2.8767  | 2.8762  | 2.8733  | 2.8792  |
| $\text{Mo}^4 - \text{Mo}^3$                      | 2.8993  | 2.8767  | 2.8762  | 2.8733  | 2.8792  |
| $\text{Mo}^2 - \text{Mo}^5$                      | 2.8993  | 2.8767  | 2.8762  | 2.8733  | 2.8792  |
| $\text{Mo}^5 - \text{Mo}^4$                      | 2.8993  | 2.8767  | 2.8762  | 2.8733  | 2.8792  |
| $\text{Mo}^1 - \text{Mo}^6$                      | 2.8993  | 2.8767  | 2.8762  | 2.8733  | 2.8792  |
| $\text{Mo}^4 - \text{Mo}^6$                      | 2.8398  | 2.9178  | 2.9136  | 2.9165  | 2.9165  |
| $\text{Mo}^3 - \text{Mo}^5$                      | 2.8398  | 2.9178  | 2.9136  | 2.9165  | 2.9165  |
| $\text{Mo}^6 - \text{Mo}^2$                      | 2.8398  | 2.9178  | 2.9136  | 2.9165  | 2.9165  |
| $\text{Mo}^6 - \text{Mo}^5$                      | 2.8398  | 2.9178  | 2.9136  | 2.9165  | 2.9165  |
| $\text{Mo}^1 - \text{Mo}^4$                      | 2.8398  | 2.9178  | 2.9136  | 2.9165  | 2.9165  |
| $\text{Mo}^2 - \text{Mo}^3$                      | 2.8398  | 2.9178  | 2.9136  | 2.9165  | 2.9165  |
| $\text{Al}^{\text{I}} - \text{Al}^{\text{III}}$  | 2.5794  | 2.5771  | 2.5702  | 2.5717  | 2.5717  |
| $\text{Al}^{\text{III}} - \text{Al}^{\text{IV}}$ | 2.5794  | 2.5771  | 2.5702  | 2.5717  | 2.5717  |
| $\text{Al}^{\text{IV}} - \text{Al}^{\text{V}}$   | 2.5794  | 2.5771  | 2.5702  | 2.5717  | 2.5717  |
| $\text{Al}^{\text{V}} - \text{Al}^{\text{VI}}$   | 2.5794  | 2.5771  | 2.5702  | 2.5717  | 2.5717  |
| $\text{Al}^{\text{VI}} - \text{Al}^{\text{II}}$  | 2.5794  | 2.5771  | 2.5702  | 2.5717  | 2.5717  |
| $\text{Al}^{\text{II}} - \text{Al}^{\text{I}}$   | 2.5794  | 2.5771  | 2.5702  | 2.5717  | 2.5717  |

Apéndices D

Nomenclatura

## D. Nomenclatura

---

|               |       |   |
|---------------|-------|---|
| $T$           | ..... | Temperatura.                                    |
| $T_C$         | ..... | Temperatura de transición superconductor.       |
| ASOC          | ..... | Antisymmetric Spin-Orbit Coupling.              |
| WHH           | ..... | Werthamer–Helfand–Hohenberg.                    |
| G–L           | ..... | Ginzburg–Landau.                                |
| BCS           | ..... | Bardeen-Cooper-Schrieffer.                      |
| $\xi(0)_{GL}$ | ..... | Longitud de coherencia de Ginzburg-Landau.      |
| $k_B$         | ..... | Constante de Boltzmann.                         |
| $N_A$         | ..... | Número de Avogadro.                             |
| $R_g$         | ..... | Constante universal de los gases.               |
| $\hbar$       | ..... | Constante de Planck.                            |
| $M$           | ..... | Magnetización.                                  |
| $\chi_m$      | ..... | Suceptibilidad magnética molar.                 |
| $T_N$         | ..... | Temperatura de Néel.                            |
| $c$           | ..... | Velocidad de la luz.                            |
| $e$           | ..... | Carga del electrón.                             |
| $\lambda$     | ..... | Longitud de onda.                               |
| $C$           | ..... | Capacidad calorífica.                           |
| $R$           | ..... | Resistencia eléctrica.                          |
| $C_P$         | ..... | Capacidad calorífica a presión constante.       |
| $a$           | ..... | Parámetro de red.                               |
| $d$           | ..... | Distancia interatómica.                         |
| $\chi^2$      | ..... | Bondad de ajuste de los refinamientos Rietveld. |
| ZFC           | ..... | Modo Zero-Field-Cooled.                         |
| FC            | ..... | Modo Field-Cooled.                              |
| $\Phi_0$      | ..... | Flujo cuántico.                                 |
| $H_C$         | ..... | Campo crítico.                                  |

## D. Nomenclatura

---

|                |       |   |
|----------------|-------|---|
| $H_{C1}$       | ..... | Campo crítico inferior.                   |
| $H_{C2}$       | ..... | Campo crítico superior.                   |
| $\mu_0$        | ..... | Permeabilidad del vacío.                  |
| $2\Delta_0$    | ..... | Energía de la brecha superconductora.     |
| $\mu_B$        | ..... | Magnetón de Bohr.                         |
| $H^{Pauli}$    | ..... | Campo límite de Pauli.                    |
| $\gamma$       | ..... | Constante de Sommerfeld.                  |
| $\Theta_D$     | ..... | Temperatura de Debye.                     |
| $\mu^*$        | ..... | Pseudo-potencial de Coulomb.              |
| $\lambda_{ep}$ | ..... | Constante de acoplamiento electrón-fonón. |
| $N(0)$         | ..... | Densidad de estados al nivel de Fermi.    |
| $U(0)$         | ..... | Cambio en la energía de condensación.     |