



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA Y  
SUPERCONDUCTIVIDAD DE LOS CARBUROS MC,  
DONDE M = Nb, Ta, W, Ti y Mo.**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**FÍSICA**

**P R E S E N T A:**

**LINDA GIOVANA ESMERALDA TAJONAR  
BARAJAS**



**DIRECTOR DE TESIS:  
DR. RAÚL ESCAMILLA GUERRERO**

**2015**

**Ciudad Universitaria, D. F.**



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.



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

1. Datos del alumno

Tajonar

Barajas

Linda Giovana Esmeralda

5585148050

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

408008215

2. Datos del tutor

Dr.

Raúl

Escamilla

Guerrero

3. Datos del sinodal 1

Dr.

Lauro

Bucio

Galindo

4. Datos del sinodal 2

Dr.

Jesús Ángel

Arenas

Alatorre

5. Datos del sinodal 3

Dr.

Martín

Romero

Martínez

6. Datos del sinodal 4

Fís.

Lázaro

Huerta

Arcos

7. Datos del trabajo escrito

Estudio de la estructura cristalina y superconductividad de los carburos MC,  
donde M = Nb, Ta, W, Ti y Mo.

96

2015



*A mis padres, con cariño.*

# Agradecimientos

Quiero comenzar esta sección agradeciendo a la Facultad de Ciencias y la UNAM por proporcionarme formación como física y por brindarme tantos buenos momentos con todo lo vivido en ella.

A mi familia, sin duda esto no sería posible sin ustedes. Agradezco a mis padres por el apoyo que siempre recibo y por todo el amor. A mis hermanos por alegrar mi vida día a día.

A Lily por las noches de milonga, por tu apoyo inigualable e incondicional.

A mi director de Tesis, el Dr. Raúl Escamilla Guerrero por dedicar un tiempo a mi formación, por su paciencia y apoyo durante la realización de la tesis. Por otorgarme espacio en sus laboratorios y por todas las charlas. Extiendo mi gratitud al IIMUNAM por abrirme sus puertas desde la licenciatura.

A los miembros del jurado y todos los que tomaron parte para la realización de mi tesis de licenciatura.

A PAPIIT proyecto IN104314/26 por el apoyo para la elaboración de este trabajo.





# Contenido

<b>Introducción</b>	<b>III</b>
<b>1. Carburos</b>	<b>1</b>
1.1. Preliminares .....	1
1.1.1. Características de los Carburos.....	1
1.1.2. Carburos intersticiales (CMT).....	3
1.1.3. Estructura cristalina .....	5
1.1.4. Estequiometría en carburos metálicos .....	6
1.1.5. Carbono.....	7
1.1.6. Metales de Transición (MT) .....	8
1.1.7. Carburo de Titanio (TiC).....	10
1.1.8. Carburo de Niobio (NbC).....	11
1.1.9. Carburo de Tántalo (TaC).....	12
1.1.10. Carburo de Tungsteno (WC) .....	13
1.1.11. Carburo de Molibdeno (MoC).....	13
1.2. Antecedentes de Carburos Superconductores .....	15
1.2.1. Propiedades superconductoras de los carburos.....	15
<b>2. Superconductividad</b>	<b>20</b>
2.1. Antecedentes de bajas temperaturas.....	21
2.2. Conductor perfecto vs. Superconductor .....	25
2.3. Propiedades magnéticas.....	27
2.3.1. Definiciones .....	27
2.3.1.1. Permeabilidad magnética.....	27
2.3.1.2. Susceptibilidad magnética.....	28
2.3.2. Clasificación .....	30

2.4. Física en un Conductor perfecto y un Superconductor .....	31
2.5. Clasificación de los Superconductores. ....	33
2.5.1. Superconductores tipo I.....	34
2.5.2. Superconductores tipo II.....	35
2.6. Resultados de la teoría BCS .....	37
2.6.1. Antecedentes.....	37
2.6.2. Pares de Cooper.....	38
2.6.3. Implicaciones de la teoría BCS .....	40
2.6.4. Brecha superconductora ( $\Delta$ ) .....	41
<b>3. Desarrollo</b>	<b>43</b>
3.1. Caracterización por la técnica de difracción de rayos X .....	43
3.1.1. Rayos X.....	43
3.1.2. Difracción .....	46
3.1.3. Técnica de difracción de rayos X.....	47
3.2. Método de Rietveld .....	48
3.3. Caracterización por mediciones de magnetización en función de la temperatura.....	49
3.4. Método experimental.....	51
3.4.1. Procedimiento difracción de rayos X, caracterización estructural. ....	51
3.4.2. Medidas de Magnetización. Obtención de curvas M vs. T .....	52
<b>4. Resultados</b>	<b>54</b>
4.1. Caracterización Estructural.....	54
4.2. Caracterización por mediciones de magnetización en función de la temperatura.....	61
<b>5. Conclusiones</b>	<b>74</b>
<b>Apéndices</b>	<b>77</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>85</b>

# Introducción

Poco más de 100 años ha transcurrido desde el descubrimiento de uno de los fenómenos físicos más fascinantes, la superconductividad. La historia de la superconductividad se encuentra ligada a varios trabajos experimentales y una también importante cantidad de contribuciones teóricas.

Microscópicamente, el modelo más simple para definir un metal es el del electrón libre. En este modelo se considera que la interacción de los electrones bajo un potencial es nulo. Otra forma para definir un metal es la denominada interacción de muchos cuerpos. En este modelo, se considera la interacción electrón-electrón, electrón-red cristalina, etc.; bajo éste se puede describir el estado superconductor. El fenómeno de superconductividad, al ser un efecto cuántico “macroscópico” se convirtió en una importante área de estudio de la física.

En este trabajo se estudia el fenómeno de superconductividad en los carburos de titanio (TiC), niobio (NbC), tántalo (TaC), tungsteno (WC) y molibdeno (MoC). El propósito principal fue realizar un estudio comparativo de los carburos con base en los radios atómicos de los metales de transición correlacionando los cambios en la estructura cristalina de los carburos en estudio a través de la medición del

parámetro de red con su comportamiento magnético. Así mismo se analizó la variación de la temperatura crítica con el contenido de carbono. La elección de estos compuestos se encuentra motivada por el hecho de que los metales de transición están en los grupos IV, V y VI de la tabla periódica, es decir tienen propiedades químicas similares mientras que sus carburos presentan distintas propiedades físicas.

Para cumplir los objetivos arriba descritos, este trabajo se estructuró de la siguiente forma: en el capítulo uno se hace una introducción general a los carburos, tratando los antecedentes de estos (en estado superconductor), se aborda aquí propiedades químicas y físicas, por ejemplo la estructura cristalina. En el segundo capítulo se abarca el fenómeno de superconductividad destacando la física involucrada, se habla de la teoría fenomenológica que trata de explicar este comportamiento. El tercer capítulo corresponde a la parte central del trabajo, se describe el procedimiento empleado para caracterizar los carburos en cuestión. El capítulo cuatro sirve para analizar y exponer los resultados del anterior. Por último, se tiene una sección para las conclusiones correspondientes.

# 1. Carburos

Los carburos se conocen desde hace más de cien años; sin embargo, debido a sus interesantes propiedades físicas y químicas sus aplicaciones han sido recientes.

Entre los carburos más estudiados se encuentra el SiC el cual presenta gran importancia tecnológica debido a su gran dureza y alta resistencia mecánica. En el presente estudio se centra la atención en las propiedades físicas y químicas de cinco de ellos: Carburo de Titanio (TiC), Carburo de Niobio (NbC), Carburo de Tántalo (TaC), Carburo de Tungsteno (WC) y Carburo de Molibdeno (MoC).

## 1.1. Preliminares

### 1.1.1. Características de los Carburos

En general el carbono se puede enlazar con muchos de los elementos de la tabla periódica; sin embargo, el termino *carburo* se emplea únicamente para uniones con elementos más electropositivos que el primero o de igual electronegatividad [1]. Es característico de los carburos presentar altos puntos de fusión y dureza, con baja reactividad química; por lo anterior sus principales aplicaciones se encuentran en la industria.

Existen diferentes formas de clasificar los carburos. En general, podemos diferenciar entre cuatro tipos de carburos:

- Carburos Intersticiales: encontrando aquí los carburos formados por Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W y Mo. Formados por elementos de transición de los grupos IV – VI.
- Carburos covalentes: formados por B, Si.
- Carburos intermedios: constituidos por los metales de transición de los grupos VII y VIII
- Carburos tipo-Sal: formados por elementos del grupo I, II y III.

Cabe mencionar que debido a los altos puntos de fusión ( $>1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y alto grado de estabilidad química los carburos intersticiales y covalentes se conocen como *carburos refractarios*.

Como se menciona en líneas previas, la diferencia de electronegatividades entre elementos que constituyen el compuesto juega un papel importante. Ésta característica, los tamaños de los átomos en cuestión y el tipo de enlace de los átomos son aspectos importantes a considerar para la formación de cualquier compuesto; por supuesto, la formación de carburos no es la excepción.

En particular, son materia de interés para éste trabajo los carburos intersticiales (CMT), por lo cual la discusión se centrará en ellos; el lector interesado en los otros carburos puede consultar [1], capítulo 2. Los carburos intersticiales -formados de metales de transición (MT)-, reciben este nombre debido a que los átomos de carbono ocupan huecos octaédricos o intersticios en la red metálica formada por los átomos del metal de transición. Se rigen por enlaces fuertes lo cual concuerda con su importancia comercial y en la industria debido a su dureza y otras propiedades; químicamente los carburos sirven como materiales catalizadores.

### **1.1.2. Carburos intersticiales (CMT)**

Los carburos intersticiales o carburos metálicos se caracterizan por su elevado punto de fusión y resistencia mecánica por lo que se utilizan en la elaboración de cerámicos y herramientas de corte, por ejemplo en materiales abrasivos o como recubrimientos en piezas que tienen que resistir abrasiones mecánicas; además de lo anterior son químicamente inertes. Por lo regular en los carburos de este estilo, el metal se encuentra dispuesto en estructura compacta por lo que los átomos de carbono al interactuar se adecúan a la red del metal para formar la estructura del compuesto. Por lo general el punto de fusión de los carburos es más alto que el del metal del que viene. La estructura del compuesto nunca tiene la misma estructura

## CARBUROS

que el metal, de hecho el arreglo final cumple con la “regla” de Hägg la cual fue formulada empíricamente en 1931 para conocer la estructura de boruros, nitruros, carburos y haluros. Dicha regla señala que la estructura del carburo metálico es función del cociente entre los radios del no metal ( $r_x$ ) y del metal ( $r_m$ ), así

$r = \frac{r_x}{r_m} < 0.59$        $\Rightarrow$  Estructuras cubicas y hexagonales.

$r = \frac{r_x}{r_m} > 0.59$        $\Rightarrow$  Estructuras más complejas esto para acomodar los átomos de carbono en la red metálica y prevenir la expansión de la malla.

Es notorio que el tamaño de los átomos juega un papel fundamental en la formación de los compuestos ya que los átomos metálicos deben ser lo suficientemente grandes como para poder hospedar el átomo de carbono intersticialmente. Los grupos IV y V forman estructuras B1 más que hexagonales por su banda incompleta, se llega a presentar hcp en compuestos de la forma  $M_2C$ ; mientras que el segundo arreglo cristalográfico es característico de los carburos compuestos de metales del grupo VI.



### 1.1.3. Estructura cristalina

La estructura de los carburos intersticiales depende en gran medida del tamaño atómico del metal y de la estequiometría dada del compuesto. Si el tamaño del radio atómico del metal es mayor a 135 pm; en los carburos estequiométricos, es decir de la forma MC (1:1), los átomos metálicos toman una forma de empaquetamiento cúbico compacta donde los átomos de carbono se encuentran en los huecos octaédricos, como ejemplos de ello tenemos NbC, TiC y TaC (véase figura 1.1). Cuando se tiene estequiometría M<sub>2</sub>C los átomos metálicos están en una red de empaquetamiento hexagonal compacto y la mitad de las posiciones octaédricas están ocupadas por el carbono. Como ejemplos están el V<sub>2</sub>C, Nb<sub>2</sub>C, Ta<sub>2</sub>C y W<sub>2</sub>C (ver figura 1.2).

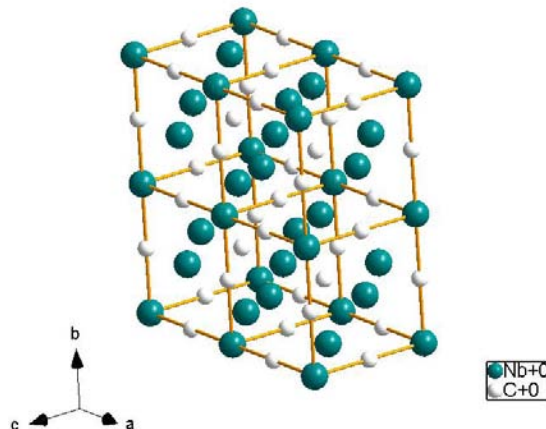


Figura 1.1. Estructura de NbC

## CARBUROS

Mientras que para metales de radio atómico menor a 135 pm se presentan carburos con estructuras complejas, en los que las redes metálicas se pueden deformar.

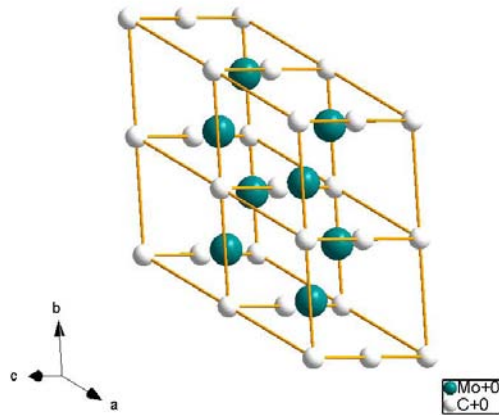


Figura 1.2. Estructura del Mo<sub>2</sub>C.

### 1.1.4. Estequiometría en carburos metálicos

Es común encontrar carburos metálicos de la forma MC, M<sub>2</sub>C, M<sub>3</sub>C<sub>2</sub> y M<sub>3</sub>C. En algunos casos los sólidos cristalinos no son muy estables, desarrollando espontáneamente defectos de vacancias con una estequiometría MC<sub>1-x</sub>. Se ha descubierto que pequeñas variaciones en la estequiometría de los carburos intersticiales tienen grandes cambios en las propiedades termodinámicas, mecánicas, eléctricas y magnéticas. [2]

### 1.1.5. Carbono

El carbono es un elemento de suma importancia por lo que se dedicaran las siguientes líneas a su descripción ya que es necesario conocer su comportamiento para entender la formación de los carburos de metales de transición.

El carbono se encuentra en objetos estelares tales como el Sol, cometas y en la atmósfera de algunos planetas; en la Tierra, podemos encontrar en la naturaleza carbono en forma de grafito, diamante y carbono amorfo; se combina en la atmósfera terrestre para producir CO<sub>2</sub>. El carbono (C) es un no metal, con número atómico (Z) 6, cuenta con la configuración electrónica  $1s^2 2s^2 2p^2$  por lo que tiene la capacidad de realizar enlaces con sus dos electrones de valencia. Posee peso atómico 12.0107 g/mol, presenta un punto de fusión de 3800 K; su electronegatividad es 2.5 (unidades de Pauling) y tiene un radio atómico de **70pm**. En la tabla periódica de los elementos se encuentra en el periodo 2 y grupo 14 (IVA), pertenece al bloque-p. Es un mal conductor del calor y electricidad, forma varios compuestos orgánicos al formar enlaces; además de lo anterior puede formar cadenas de varios átomos de carbono.

Dada la configuración electrónica del carbono, en su primer orbital (capa K) al estar llena se encuentran los electrones regidos por el principio de exclusión de

Pauli-electrones apareados-, y en la segunda capa (L) –a la que corresponden los dos orbitales restantes de la configuración- se encuentran dos electrones en cada orbita, los primeros apareados y con los electrones del orbital  $p$  en dirección paralela. Existen algunos casos en que la formación del enlace requiere que el carbono esté en un estado distinto, es decir que presente cuatro electrones de valencia así que hay una hibridación de los orbitales atómicos<sup>1</sup>; la mayoría de los carburos toma la configuración  $sp^3$  (orbital  $\sigma$ ). En esta configuración se combina los electrones del orbital  $2s$  con los del orbital  $2p$  dando como resultado cuatro orbitales  $2sp^3$ , donde se tiene un electrón en cada uno de ellos. Este tipo de hibridación produce una estructura tetragonal (tipo diamante).

#### 1.1.6. Metales de Transición (MT)

Se pueden identificar los metales de transición por su ubicación en la tabla periódica, estos corresponden a los elementos químicos del bloque-d. La UIPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada), define un elemento de transición como “un elemento cuyo átomo tiene una subcapa  $d$  incompleta o que puede dar lugar a cationes”. Reciben este nombre debido a su alto grado de estabilidad química, logrando esto en algunos casos por medio de transiciones de electrones de capas internas a capas más externas para quedar completas. Casi

---

<sup>1</sup> Note que la hibridación se presenta únicamente al formarse un enlace, no es una forma natural del átomo de carbono.

todos los elementos son metales típicos y suelen ser buenos conductores. Se mencionan a continuación algunos aspectos generales de Ti, Nb, Ta, W y Mo<sup>2</sup>.

Tabla 1.1 Características de metales de transición.

Elemento	GRUPO IV B	GRUPO V B		GRUPO VI B	
	Ti	Nb	Ta	Mo	W
Número atómico	22	41	73	42	74
Configuración electrónica	$[Ar] 3d^2 4s^2$	$[Kr] 4d^4 5s^1$	$[Xe] 4f^{14} 5d^3 6s^2$	$[Kr] 4d^5 5s^1$	$[Xe] 4f^{14} 5d^4 6s^2$
Peso atómico (g/mol)	47.867	92.906	180.948	95.94	183.84
Punto de fusión (K)	1941	2750	3290	2896	3695
Densidad ( $\frac{kg}{m^3}$ )	4507	8570	16650	10280	19250
Electronegatividad (unidades de Pauling)	1.54	1.60	1.50	2.16	2.36
Radio atómico (pm)	176	198	200	190	193
Estructura cristalina	HCP	BCC	BCC	BCC	BCC
Grupo espacial	$P6_3/mmc$	$Im-3m$	$Im-3m$	$Im-3m$	$Im-3m$
$N(E_F)$ (Edos. /átomo eV)	~1.4	~2.1	~1.7	~0.6	~0.5
$T_c$ (K)	0.40	9.25	4.47	0.92	0.015

<sup>2</sup> La densidad de estados electrónicos  $N(E_F)$  representada, está dada a energías del nivel de Fermi. Los datos fueron tomados de [13].

La mayoría de los metales de transición tienen una estructura bcc (como se puede apreciar en la tabla 1.1), lo cual no resulta tan conveniente para la formación del carburo así que al formarse los carburos, requieren un arreglo que les permita alojar a los átomos de carbono intersticialmente por lo que pasan a un arreglo de empaquetamiento compacto (fcc, hcp) esto trae como resultado un espaciamiento entre los átomos de metal. Si se compara la distancia metal-metal en el metal de transición "puro" y su respectivo carburo, se verá que es mayor en el carburo presentando cambios entre 4 – 8 %. Resulta de importancia en estos momentos, hacer un breviario de los compuestos involucrados en el presente trabajo: TiC, NbC, TaC, WC y MoC. El carburo de molibdeno se abarcará sucintamente, pues basándose en lo expuesto en [3], este solamente servirá como comparación con los otros mencionados.

#### **1.1.7. Carburo de Titanio (TiC)**

Se comienza la discusión con el carburo de titanio, el cual es un material cerámico, se encuentra en forma de polvo gris y es un buen conductor de la electricidad por estar formado por un metal de transición.

Entre sus principales aplicaciones se encuentra su utilidad en herramientas de corte, como recubrimiento en brocas, para protección térmica de naves espaciales

en la atmósfera terrestre, químicamente como abrasivo, recubrimiento de reactores nucleares. Se puede sintetizar por métodos de Deposición Física de Vapor (PDV), Deposición Química de Vapor, por reacción de  $\text{TiO}_2$  con C a  $2000^\circ\text{C}$  en una atmósfera de hidrógeno. Físicamente cuenta con las características presentadas en la tabla 1.2.

#### **1.1.8. Carburo de Niobio (NbC)**

Al encontrarse el niobio en el grupo V al igual que el tántalo, comparten algunas propiedades, por ejemplo: en carburos estequiométricos (MC), el carbono se encuentra en sitios octaédricos (todos los intersticios están ocupados), mientras que al presentar estequiometría  $\text{M}_2\text{C}$  éste ocupa la mitad de los sitios octaédricos. Por lo anterior se pueden presentar dos estructuras, hcp para el caso  $\text{M}_2\text{C}$  y ccp para estequiometría MC de la forma fcc (B1).

El carburo de Niobio es una cerámica refractaria, se presenta como un polvo grisáceo, con peso molecular de 104.92 g/mol. Por las características presentadas en la tabla 1.2, NbC es de importancia en la tecnología de estado sólido, también tiene usos en la industria para herramientas de corte. Además de lo anterior es muy resistente a la corrosión. NbC y TaC se utilizan en operaciones que requieren resistencias: mecánica y a altas temperaturas. Se puede preparar por medio de

reacción entre óxido de niobio con carbono a temperatura de 1700 °C en una atmósfera de hidrógeno, también por CVD y por “sputtering”. Se ha encontrado que el parámetro de red es dependiente del contenido de carbono (de la estequiometría del compuesto) [4]. Presenta las características físicas de la tabla 1.2. En el carburo de niobio se puede reemplazar el C por oxígeno o Nitrógeno, por lo que estas soluciones se pueden considerar como cristales mixtos de Nb(C, O, N).

#### **1.1.9. Carburo de Tántalo (TaC)**

El carburo de tántalo (IV) es miembro de los carburos intersticiales; son cerámicas refractarias extremadamente duras y quebradizas con buena conductividad. Se encuentra en presentación como polvos de color marrón gris oscuros, industrialmente su importancia radica en que es componente de los materiales cermet que se utilizan comercialmente en diversas herramientas de corte. Tiene un peso molecular de 192.96 g/mol. Es uno de los carburos más estables químicamente hablando aunque es reactivo con el oxígeno a 800 °C. Este carburo se produce en cantidades industriales, con una cifra de 500 toneladas por año<sup>3</sup>. Se puede sintetizar por medio de una mezcla de tántalo y grafito en polvo en una atmósfera de argón al vacío a 2000°C usando un horno de arco al vacío para dicha tarea. Alternativamente en [5] se presenta un método de obtención de fases mixtas de TaC y NbC. Se muestran algunas propiedades físicas del TaC en la tabla 1.2.

---

<sup>3</sup> Dato de 1994 presentado en [1].



#### 1.1.10. Carburo de Tungsteno (WC)

Es un polvo de color gris, producido por carburación directa del tungsteno con el carbono a una temperatura entre 1400-2000 °C en una atmósfera de hidrógeno o al vacío [6]. Se utiliza como herramienta para el manejo del acero, por ser resistente a abrasión es utilizado en herramientas de corte, se ha utilizado para investigaciones de reacciones nucleares por ser buen reflector de electrones, también se le ha dado utilidad en instrumentos de deportes entre otros. Se mencionan algunas características de este carburo en la tabla 1.2.

El carburo de tungsteno es considerado el mejor conductor térmico de los carburos metálicos. Es el que presenta menor resistividad en comparación con los demás. La dureza presentada disminuye con la temperatura; sin embargo, mantiene su valor por arriba de 800°C y bajo 400°C, es el más duro de los carburos.

#### 1.1.11. Carburo de Molibdeno (MoC)

El sistema Mo-C presenta varias fases de las cuales  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C es de importancia industrial. El sistema MoC<sub>x-1</sub> presenta dos estructuras características: hexagonal por arriba de 1655 °C y cubica por arriba de 1960 °C. Una de las formas de síntesis recomendable para este carburo se lleva a cabo por la reacción de los polvos de carbono con el de molibdeno (IV) en una atmósfera de hidrógeno

aproximadamente a 1500 °C. Debido a que la dureza de este compuesto es baja se emplea en aleaciones para material de corte.

Tabla 1.2. Propiedades físicas de los carburos estudiados. Punto de fusión (P.F.), densidad (d), resistividad eléctrica ( $\rho$ ) a 20 °C, susceptibilidad magnética ( $\chi$ ), estructura cristalina y grupo espacial (E.C - G.E) y parámetro de red (a).

Compuesto	P. F. (°C)	<i>d</i> (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho$ ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )	$\chi$ (10 <sup>-6</sup> emu/mol)	E.C. - G.E.	Parámetro de red "a" (Å)
TiC	3140	4.91	68	-7.5	fcc <i>Fm<math>\bar{3}m</math></i>	4.328 <sup>4</sup>
NbC	3600	7.79	35	20	fcc <i>Fm<math>\bar{3}m</math></i>	~4.469
TaC	3950	14.5	25	12	fcc <i>Fm<math>\bar{3}m</math></i>	4.455 Ref. [6]
WC	2870	15.8	22	10	Hexagonal <i>P<math>\bar{6}m2</math></i>	~ a = 2.907 c = 2.837

Por lo regular los polvos de CMT se obtienen al mezclar el carbono con el elemento de transición. En general, las propiedades físico-químicas de los carburos intersticiales dependen de su estructura electrónica, además se sabe que los enlaces de los CMT son una mezcla de enlaces metálico, iónico y covalente. El primero se relaciona con las propiedades electrónicas y magnéticas parecidas a las de los MT, el segundo en la dureza y el último está relacionado con los altos puntos de fusión

<sup>4</sup> Se ha reportado diferentes valores para el parámetro de red, oscilando entre 4.328 y 4.348 Å [1] [14] [22]

que tienen. Estas propiedades son las que han llamado la atención desde el punto de vista científico y por lo cual se han realizado estudios en esta materia (CMT).

## **1.2. Antecedentes de Carburos Superconductores**

### **1.2.1. Propiedades superconductoras de los carburos.**

Desde el descubrimiento en 1986, de los superconductores de alta  $T_c$  –de cupratos– se ha generado interés en experimentar con diversos compuestos en busca del alza de la Temperatura crítica. La aparición de estos revivió el interés en la investigación de superconductores de baja  $T_c$ , entre ellos se ha puesto interés en nitruros y carburos. En algunos carburos formados por elementos de transición del grupo IV - V se ha descubierto superconductividad a bajas temperaturas, cercanas a 0 K, dando paso a diversas investigaciones en el tema. En particular en los carburos metálicos se ha encontrado que variaciones en el contenido de carbono producen cambios en la temperatura crítica  $T_c$ , ejemplos de este caso son:  $NbC_{1-x}$  y  $TaC_{1-x}$  (ver figura 1.3 y figura 1.4).

CARBUROS

TABLE I. Transition temperatures and composition of tantalum and niobium carbide samples.

Composition	$T_c$ (°K)	Composition	$T_c$ (°K)
TaC <sub>0.987±0.01</sub>	9.7	NbC <sub>0.977±0.002</sub>	11.1
TaC <sub>0.981±0.01</sub>	9.0	NbC <sub>0.975±0.002</sub>	11.1
TaC <sub>0.979±0.01</sub>	9.4	NbC <sub>0.968±0.002</sub>	10.6
TaC <sub>0.978±0.01</sub>	8.8	NbC <sub>0.918±0.01</sub>	7.3
TaC <sub>0.968±0.01</sub>	7.5	NbC <sub>0.885±0.01</sub>	3.2
TaC <sub>0.938±0.01</sub>	6.4	NbC <sub>0.881±0.01</sub>	4.2
TaC <sub>0.910±0.01</sub>	4.75	NbC <sub>0.878±0.01</sub>	3.5
TaC <sub>0.878±0.01</sub>	3.20	NbC <sub>0.829±0.01</sub>	1.05
TaC <sub>0.848±0.01</sub>	2.04	NbC <sub>0.79±0.01</sub>	a
TaC <sub>0.764±0.01</sub>	a	NbC <sub>0.76±0.01</sub>	a
		NbC <sub>0.75±0.01</sub>	a
		NbC <sub>0.70±0.01</sub>	a

\* No superconducting transition observed for these compositions down to 1.05°K.

Figura 1.3. Dependencia de la Temperatura de transición con el contenido de carbono<sup>5</sup>.

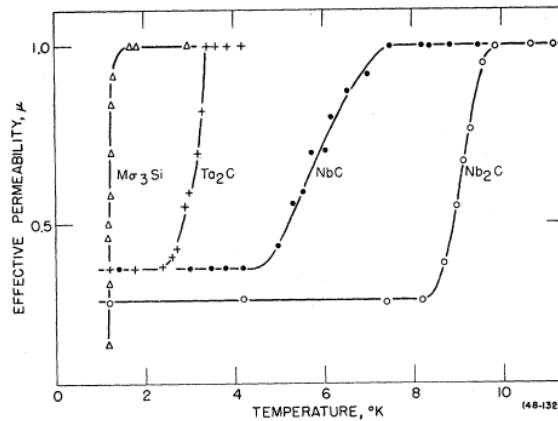


Fig. 3. Temperature variation of effective permeability for arc-melted Nb<sub>2</sub>C, NbC, Ta<sub>2</sub>C, and sintered Mo<sub>3</sub>Si specimens, measuring field 26 oersteds.

Figura 1.4 Se muestra la importancia de la estequiometría sobre la transición superconductor del NbC. Grafica tomada de [7] pág.1010.

Desde 1967 se sabe que existe una diferencia entre carburos formados con metales de transición del grupo IV y los del grupo V, ya que en los primeros con estructura

<sup>5</sup> Tabla tomada de [9]

cristalina tipo cúbica centrada en las caras (FCC) y grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  (ver Figura 1.1) trascienden al estado superconductor a temperaturas mayores a 1.2 K, mientras que los segundos presentan temperaturas de transición más altas. [8]

La estructura cristalina de los compuestos de metales de transición, composición y parámetro de red son factores relacionados con la temperatura crítica de los superconductores de MT.

Se ha observado el fenómeno de superconductividad en intervalos de 1-15 K en varios de ellos. De la variedad de carburos superconductores, nos enfocaremos en la caracterización de cuatro de ellos, TiC, NbC, TaC, WC y se contrastara con lo encontrado en [3] de MoC.

En 1954 George F. Hardy y John K. Hulm sintetizaron algunos carburos por el método de horno de arco. Sus mediciones magnéticas y de resistencia eléctrica en función de la temperatura mostraron que para el NbC se obtenía una temperatura crítica de 10.3 K. Pocos años después se encontró que el TaC<sup>6</sup> presentaba una T<sub>c</sub> de 9.4 K. Por su parte, R. H. Willens, E. Buehler, y B. T. Matthias descubrieron que el WC presentaba una T<sub>c</sub> de 10.0 K [7] [9] [10] (ver figura 1.5). Se han realizado

---

<sup>6</sup> Meissner reporta en 1930 la T<sub>c</sub> de TaC y NbC; sin embargo, al realizar su caracterización por mediciones de resistencia contra temperatura y al no presentar dato alguno de cristalografía se consideran poco fiables.

diversos intentos e investigaciones para aumentar la  $T_c$  de estos compuestos superconductores, a la fecha se ha reportado que el NbC alcanza una  $T_c$  de 11.5 K y el TaC una  $T_c$  de 9.7 K. Hasta nuestros días se continúa en la investigación de los carburos, por ejemplo en el 2012, se observó que en el proceso de síntesis, el incremento de la temperatura de síntesis induce un incremento en el valor de la  $T_c$  (ver figura 1.6).

TABLE I. Transition temperatures  $T_c$  and lattice parameters  $a$  for unalloyed Nb, Mo, Ta, and W carbides.

Carbide	$T_c$ (°K)	$a$ (Å)	Previously reported $T_c$ 's
NbC	11.1	$4.4704 \pm 2$	11.1, <sup>a</sup> 10.3 <sup>b,c</sup>
MoC	14.3	$4.2777 \pm 5$	14.3, <sup>d</sup> 13.0 <sup>e</sup>
TaC	10.1	$4.4548 \pm 2$	9.7, <sup>a</sup> 9.4 <sup>e</sup>
WC	10.0	$4.266 \pm 1$	10.0 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Reference 1.

<sup>b</sup> B. T. Matthias and J. K. Hulm, Phys. Rev. **93**, 1004 (1954).

<sup>c</sup> W. Meissner and H. Franz, Z. Physik. **65**, 30 (1930).

<sup>d</sup> Reference 2.

<sup>e</sup> Reference 6.

Figura 1.5. Se muestran las temperaturas críticas y parámetro de red de NbC, TaC y WC presentados por Mathias et al. en 1967.

ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA Y SUPERCONDUCTIVIDAD DE LOS CARBUROS  
MC, DONDE M = Nb, Ta, W, Ti y Mo.

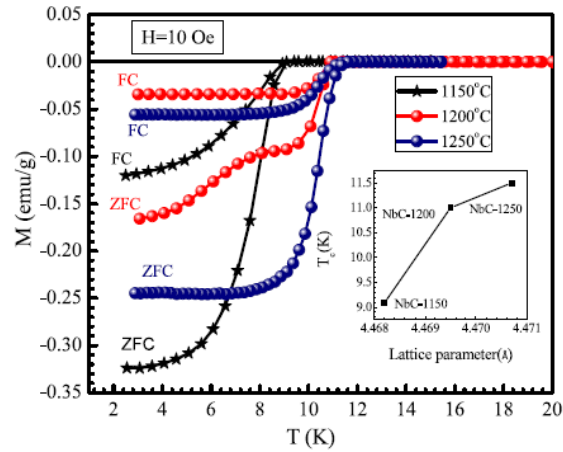


Fig. 2 DC magnetization in ZFC (zero-field-cooled) and FC (field-cooled) situation for all samples at 10 Oe

Figura 1.6. Se muestran medidas magnéticas de NbC en función de la temperatura de transición para muestras sintetizadas a diferentes temperaturas. Gráfica presentada por Rajverr et al. en 2012.

## 2. Superconductividad

La materia en función de su comportamiento eléctrico o su interacción con un campo eléctrico se clasifica en conductores, aislantes o semiconductores (en general). Los conductores por medio de los portadores de carga<sup>7</sup> libres de moverse en el material realizan la conducción, en este proceso se produce una resistencia en el material, esto hace que se disipe energía. Uno de los grandes retos tecnológicos es realizar la conducción sin pérdidas de energía de este tipo (a temperatura ambiente), esto ayudaría a ocupar dicha energía para optimizar la eficiencia de los sistemas. Existen materiales llamados superconductores los cuales conducen con resistencia cero bajo ciertas condiciones.

La superconductividad, descubierta por el científico Kamerlingh Onnes en 1911 marcó el inicio sobre una nueva línea de investigación científica en materiales con propiedades magnéticas muy exóticas. Ocasionalmente, en este capítulo podría no expresarse explícitamente los vectores como función de su respectivo parámetro en el caso que se considere claro (por ejemplo,  $B(r)$  se podrá expresar como  $B$  únicamente).

---

<sup>7</sup> Usualmente al habla de portadores se carga se hace referencia a los electrones.



## 2.1. Antecedentes de bajas temperaturas

Los primeros momentos de la superconductividad van de la mano de la física de bajas temperaturas. En el siglo XIX (y principios del XX), uno de los intereses en el ambiente científico era la licuefacción de los gases lo cual se lograba a temperaturas bajas. Lo anterior permitía obtener refrigerantes para el estudio de las propiedades de la materia a temperaturas más bajas de lo conocido hasta entonces. Para 1893 se consideraba que solo sobraba el hidrógeno<sup>8</sup> como gas permanente; sin embargo, posteriormente se encontró que también se tenía el helio. Así pues se inició una “carrera” por la licuefacción del helio.

A la vez, K. Onnes se hallaba interesado en lograr la licuefacción del sobrante gas permanente (He); por lo que se le ocurrió perfeccionar alguna de las técnicas conocidas hasta entonces, alcanzando así la condensación del helio. Sometió helio a un refrigerante de hidrógeno, notando que el termómetro marcaba una baja de temperatura gradual hasta que dejó de descender; por lo cual revisó el aparato y encontró en el recipiente –por reflexión de los rayos de la lámpara con la que lo

---

<sup>8</sup> Ya que J. N. Lockyer había descubierto el helio en 1868 al estudiar el espectro del Sol y observar la distribución energética característico del hidrógeno más otra banda que no podían adjudicar a ningún elemento. Por lo que se pensaba que se encontraba junto siempre.

iluminaba- helio líquido.<sup>9</sup> La temperatura de ebullición del helio se encontró a 4.25 K; con la licuefacción del helio en 1908, se lograron tener temperaturas por debajo de la temperatura ambiente.

Conseguido lo anterior se comenzó en particular a estudiar la resistividad eléctrica en los metales a temperaturas bajas. Al ser el mercurio el único metal puro que había en esa época, los experimentos se centraron en él. En 1911 Onnes encontró que al llevar la temperatura del mercurio por debajo de 4.2 K, la resistencia de éste disminuía llegando a cero. Se esperaba que la resistencia del mercurio bajara de forma continua y gradual al ir decreciendo la temperatura; sin embargo, algo inesperado ocurrió al notar que ésta caía de forma abrupta al llegar a 4.2 K como se puede percibir en la figura 2.1; en palabras del propio K. Onnes “el mercurio a 4.2 K ha entrado en un nuevo estado, el cual por sus propiedades eléctricas particulares, puede ser llamado el estado de superconductividad” [11]; con ello se abrió paso a la investigación de dicho fenómeno en diferentes elementos.

---

<sup>9</sup> No se le toma mucha importancia en esos momentos a que en la superficie del helio líquido, el menisco es casi nulo, lo cual llevaría posteriormente al descubrimiento de la superfluidéz.

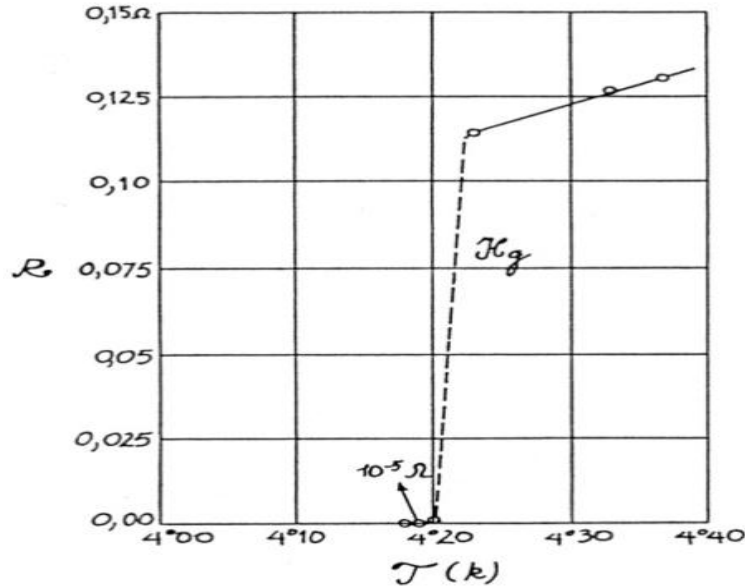


Figura 2.1 Resistencia vs. Temperatura de mercurio.<sup>10</sup>

Al encontrar que a temperaturas bajas, la resistencia de algunos elementos puros caía abruptamente llegando a cero, inició una serie de estudios electromagnéticos a bajas temperaturas encontrando posteriormente que no solamente elementos puros presentaban esta propiedad sino también aleaciones.

1986 dio paso a la era de los llamados cupratos superconductores (o compuestos cerámicos), materiales de propiedades y estructuras complejas. En ese año, J. George Bednorz y K. Alex Müller (del IBM en Zurich) producen el compuesto Ba-La-Cu-O el cual presenta una temperatura crítica alrededor de 30 K.<sup>11</sup> Meses más tarde, después de 75 años de haber sido descubierta la superconductividad surge

<sup>10</sup> Se muestra la gráfica presentada por Heike Kamerlingh Onnes en diciembre de 1913.

<sup>11</sup> Por el cual recibieron el premio Nobel un año después.

un hecho de relevancia protagonizado por el grupo de investigación de Paul Chu de la universidad de Houston quienes al estudiar el compuesto presentado por Bednorz y Müller, sintetizan el famoso  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  con una temperatura crítica de 90 K. Con este compuesto se comenzó la investigación de los superconductores de alta  $T_c$ . Desde el descubrimiento del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , superconductores cerámicos se han desarrollado con temperaturas críticas altas, los que tienen temperaturas mayores a 77 K permiten utilizar nitrógeno líquido como refrigerante, siendo este método de refrigeración barato en comparación con el hidrógeno y helio líquidos.

La *superconductividad* es un fenómeno físico que presentan algunos materiales bajo una temperatura específica -a ésta temperatura se le conoce como temperatura crítica ( $T_c$ )- en el cual llegan a un estado de menor energía. Una de las características sobresalientes de los materiales superconductores es que muestran resistencia eléctrica nula, además de ello se caracterizan por ser diamagnético perfecto pues presentan el efecto Meissner<sup>12</sup>.

Podría pensarse a los conductores perfectos como superconductores; sin embargo, existe una pequeña diferencia en las propiedades magnéticas entre ambos, por ejemplo, pensemos en un conductor perfecto: en su interior el campo es constante

---

<sup>12</sup>Se denomina efecto Meissner a la expulsión de flujo magnético del interior de una muestra superconductora. Este hecho fue descubierto por Meissner y Ochsenfeld en 1933, por lo cual en ocasiones se menciona como *efecto Meissner-Ochsenfeld*.

lo cual implica que este valor depende de cómo se ha llegado a este estado.

Analicemos la magnetización en ambos casos para que sea más claro lo anterior.

## 2.2. Conductor perfecto vs. Superconductor

Supongamos un conductor perfecto a temperatura ambiente con campo magnético aplicado  $B=0$ , el cual se lleva a una temperatura menor a su  $T_c$  y posteriormente se le aplica un campo constante  $B \neq 0$ , finalmente suprimamos el campo aplicado; lo que resulta de este proceso es un material que tiene un campo  $B=0$  en su interior ya que la temperatura crítica fue alcanzada cuando  $B=0$  permaneciendo en ese modo en lo que resta del proceso.

Ahora, tomemos la misma muestra a temperatura ambiente pero con un campo aplicado  $B \neq 0$  (véase figura 2.2-1), análogamente al caso anterior se baja la temperatura manteniendo el campo (figura 2.2-2) y se suprime por último el campo aplicado (figura 2.2-3). Con ello se crean corrientes en el interior del material de forma que se tiene el campo con el que se inició ( $B \neq 0$ ). Esquemáticamente podemos ver lo anterior en la figura 2.2- 1), 2) y 3).

Note pues que las propiedades magnéticas finales de un conductor perfecto dependen de cómo se ha llevado a ese estado; así, el campo magnético en su interior no necesariamente es cero.

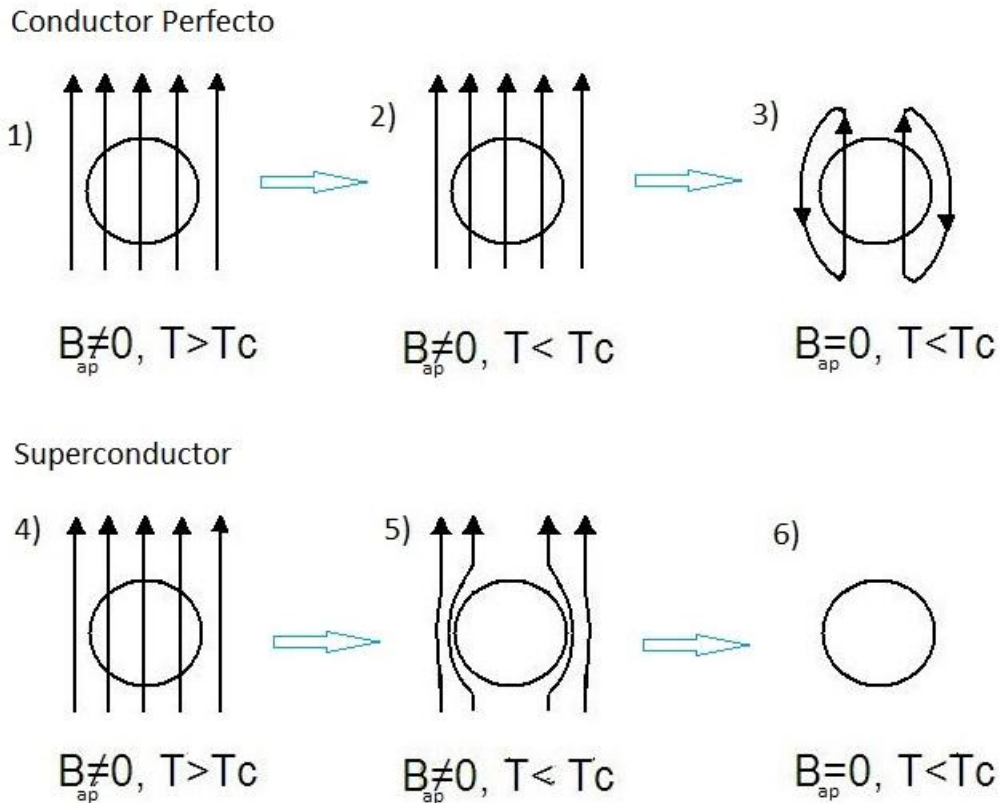


Figura 2.2. Comportamiento magnético. Conductor perfecto vs. Superconductor.

De manera similar se realiza el experimento para una material superconductor repitiendo exactamente los mismos pasos, es decir, una muestra a temperatura ambiente sin campo aplicado se lleva a una temperatura menor a su temperatura crítica y se le aplica un campo  $B \neq 0$ , acto seguido se suprime el campo aplicado,

dando una muestra cuyo interior tiene campo magnético  $B=0$ , como en el caso anterior.

Bien, tomemos ahora la misma muestra superconductora a temperatura mayor que su  $T_c$  pero con un campo aplicado  $B \neq 0$  (figura 2.2-4), se lleva a una  $T < T_c$  manteniendo el campo (figura 2.2-5) y se deja de aplicar el campo externo (figura 2.2-6), el resultado –mostrado en la figura 2.2-4, 5) y 6)- es evidente. Su comportamiento es distinto al de un conductor perfecto pues no solamente presenta *diamagnetismo perfecto*, sino que además no influyen los pasos realizados para llevarlo a la exclusión de campo del interior del material (lo anterior hace manifiesto el efecto Meissner), esto se esquematiza en la figura 2.2- 5). Así pues un superconductor además de ser un conductor perfecto es un diamagnético perfecto.

## **2.3. Propiedades magnéticas**

### **2.3.1. Definiciones**

#### **2.3.1.1. Permeabilidad magnética**

La permeabilidad magnética de un material (en SI), es el cociente entre el campo inducido en el interior del material y el campo magnético aplicado.

Matemáticamente se expresa de la siguiente forma:

$$\mu = \frac{\mathbf{B}(r)}{\mathbf{H}(r)} \quad (2-1)$$

En la ecuación (2-1) a  $\mathbf{B}$  se le denomina también flujo de campo magnético.

En el vacío se tiene  $\mathbf{H}(r) = \frac{\mathbf{B}(r)}{\mu_0}$  dado que en (2-1)  $\mu = \mu_0\mu_r$  donde  $\mu_r = \chi_m + 1$  es la permeabilidad relativa del medio y  $\mu_0$  es la permeabilidad del vacío.

### 2.3.1.2. Susceptibilidad magnética

La susceptibilidad magnética es la cantidad escalar que relaciona a la magnetización de un material  $\mathbf{M}$  con el vector de campo magnético  $\mathbf{H}$ . Esto se cumple para una extensa clase de materiales, en los que el comportamiento de  $\mathbf{M}$  vs.  $\mathbf{H}$  es lineal. Si el material es isotrópico, la magnetización se relaciona con la intensidad del campo magnético de acuerdo a la siguiente ecuación:

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

La ecuación (2-2) se conoce como *Ecuación de Magnetización*. La susceptibilidad magnética es característica de cada material.



El campo que se induce en un material está influenciado por el campo aplicado y por la magnetización intrínseca, así que *el campo magnético total* resultante dentro de la muestra (**B**) se define como la suma del campo aplicado (**H**) más la magnetización (**M**) como sigue:

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{B}(\mathbf{r})}{\mu_0} - \mathbf{M}(\mathbf{r}) \quad (2-3)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \mu_0[\mathbf{H}(\mathbf{r}) + \mathbf{M}(\mathbf{r})] \quad (2-4)$$

Si en (2-4) se hace uso de (2-2) tenemos la expresión 2-5

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \mu_0(1 + \chi_m)\mathbf{H}(\mathbf{r}) \quad (2-5)$$

Fácilmente se puede ver que la ecuación (2-5) representa la ecuación (2-1).

### 2.3.2. Clasificación

Los materiales por sus propiedades magnéticas intrínsecas a temperatura ambiente ( $\approx 300$  K) se pueden dividir en:

1) Paramagnéticos:

En el caso de estos materiales la susceptibilidad magnética es positiva aunque pequeña. Presentan además permeabilidad magnética mayor que 1 ya que se magnetizan en el mismo sentido que el campo aplicado; sin embargo, se magnetizan en forma débil. Estos materiales son atraídos por los imanes.

2) Ferromagnéticos:

Estos materiales están constituidos por dominios magnéticos. Si no están imanados inicialmente, la susceptibilidad magnética es muy grande ( $\chi_m \gg 0$ ). Tienden a magnetizarse de forma intensa y positiva; el campo magnético dentro del material es la suma del campo aplicado más el propio y su permeabilidad magnética es mayor que uno.

3) Diamagnéticos:

Estos materiales tienen la totalidad de sus electrones apareados, su susceptibilidad magnética es negativa y pequeña ( $\chi_m < 0$ ). Si se somete a un campo magnético determinado estos materiales se magnetizan

negativamente oponiéndose al campo aplicado y presentando una permeabilidad magnética menor que uno. El campo magnético que se establece dentro del material es menor que el campo aplicado. Como consecuencia de lo anterior serían repelidos por un imán permanente.

## 2.4. Física en un Conductor perfecto y un Superconductor.

Lo que ocurre en el interior de un *conductor perfecto* es que se tiene campo eléctrico nulo  $\mathbf{E} = 0$ , por lo que

$$\nabla \times \mathbf{E} = 0 \quad (2-6)$$

Y de la ley de inducción de Faraday tenemos

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad (2-7)$$

Integrando (2-7) encontramos que  $B = H = H_0$

Entonces el campo magnético es igual al campo inicial; el campo magnético aplicado ( $H_0$ ) al momento de perder la resistencia en un conductor perfecto se mantiene constante.

Por su parte para un *superconductor* el hecho de que sea *diamagnético perfecto* quiere decir que su susceptibilidad magnética  $\chi_m < 0$  por lo que un campo magnético (flujo de campo) no puede existir en el interior del material. Por lo anterior no influye el campo aplicado inicialmente para el estado final de un material superconductor, ya que éste expulsará el campo.

La expulsión del campo magnético viene dada por la magnetización inducida que cancela el campo aplicado. La magnetización inducida en el sistema se obtiene del hecho de que  $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_0\mathbf{H}(1 + \chi_m) = \mathbf{0}$  en el interior de donde se sigue que  $\chi_m = -1$ .

Otra manera de entender el efecto Meissner es suponer que su magnetización es igual a menos la intensidad del campo  $\mathbf{M} = -\mathbf{H}$  [12], lo cual puede entenderse fácilmente de la ecuación de magnetización, por ello el campo magnético en el interior de un superconductor será siempre cero.

Al considerar un material superconductor al que se le aplica un campo y después se enfría a una temperatura más baja que su  $T_c$  se encuentra que se expulsa el campo del interior del material. Si se analizara el experimento desde un punto de

vista clásico, se encontraría que el campo en el interior es constante; sin embargo, éste resultado –experimental- descubierto por Meissner es un hecho meramente cuántico. Existen diversas teorías que han tratado de explicarlo; sin embargo, nos ocuparemos únicamente de enunciar la teoría BCS por la importancia que presenta para el trabajo.

## 2.5. Clasificación de los Superconductores.

El fenómeno de la superconductividad ha sido observado en muchos metales y aleaciones, a continuación se muestra una tabla periódica con las temperaturas de transición:

H																	He
Li (0.06)	Be (0.03)											B	C	N	O	F	Ne
Na (0.03)	Mg (0.05)											Al 1,19	Si 6,7	P 46-61	S	Cl	Ar
K (0.08)	Ca (0.3)	Sc (0.01)	Ti 0,39	V 5,3	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu (0,01)	Zn 0,9	Ga 1,09	Ge 5,4	As 0,5	Se 6,9	Br	Kr
Rb (0.01)	Sr (0.3)	Y 1,527	Zr 0,55	Nb 9,2	Mo 0,92	Tc 7,8	Ru 0,5	Rh (0,09)	Pd (0,01)	Ag (0,01)	Cd 0,55	In 3,4	Sn 345,3	Sb 3,6	Te 4,5	J	Xe
Cs 1,5	Ba 1853	La 48-59	Hf (0.06)	Ta 4,4	W 0,01	Re 1,7	Os 0,65	Ir 0,14	Pt (0,01)	Au (0,01)	Hg 4,15 3,95	Tl 2,39 1,45	Pb 7,2	Bi 3,9 72-85	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Ce 1,7	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu 01-07	
			Th 1,37	Pa 1,3	U 0,2	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw	

Figura 2.3. Representación de Superconductores en la tabla periódica.<sup>13</sup>

<sup>13</sup> J. B. Ketterson. *Superconductivity: Conventional and Unconventional Superconductors*. Vol. 1. Springer

Por muchos años se creyó que todos los superconductores presentaban el mismo comportamiento magnético; sin embargo, posteriormente se encontró que no era así, por ello se catalogan como superconductores, tipo I y II; dicha clasificación se asocia a su comportamiento ante un campo magnético aplicado.

### 2.5.1. Superconductores tipo I.

Los metales con bajas temperaturas de fusión y mecánicamente suaves son conocidos como superconductores ideales, tipo I o suaves. Se caracterizan por tener un solo campo crítico. Al aplicar un campo suficientemente grande llamado campo crítico ( $H_c$ ) se destruye abruptamente la superconductividad, es decir  $M=0$ . La relación entre intensidad de campo magnético ( $H$ ), campo magnético ( $B$ ) y magnetización ( $M$ ) está dada por la ecuación 2-4. A partir de ella se puede deducir cuando el material se encuentra en estado normal o superconductor. En el estado normal  $M = 0$ , se tiene la relación lineal  $\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \mu\mathbf{H}(\mathbf{r})$ , en otras palabras deja de presentar diamagnetismo perfecto, ver figura 2.4. Mientras que en el estado superconductor  $B = 0$  se tiene  $M + H = 0$ , lo que implica que la susceptibilidad magnética ( $\chi = -1$ ) es negativa. Otra característica que tienen los superconductores tipo I es tener valores de  $T_c$  de unos cuantos K, a estos pertenecen casi todos los elementos de la tabla periódica.

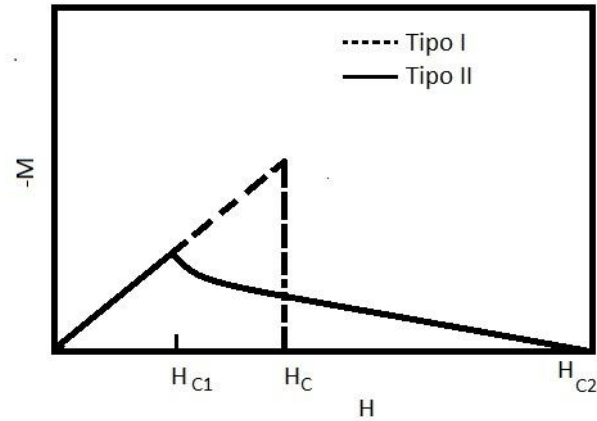


Figura 2.4. Grafica de  $M$  vs.  $H$  para los superconductores tipo I y II.  
 $H_c$  corresponde el campo crítico para superconductores tipo I y  $H_{c1}$  y  $H_{c2}$  primer y segundo campo crítico respectivamente de superconductores tipo II.

### 2.5.2. Superconductores tipo II

Los superconductores de tipo II se caracterizan por poseer dos campos críticos. Estos superconductores también llamados duros o de campo intenso, primero expulsan el campo magnético hasta un campo crítico  $H_{c1}$ . Al subir el campo magnético se forma un estado mixto donde penetran las líneas de campo magnético por los llamados vórtices destruyendo la superconductividad sólo localmente. Si se sigue subiendo el campo magnético aparecen más y más vórtices hasta que a un cierto campo crítico  $H_{c2}$  se fusionan destruyendo la superconductividad, ver figura 2.5. Generalmente el valor de  $T_c$  en el tipo II es mayor al del tipo I. A esta clasificación corresponden las aleaciones y metales de transición, excepto el Vanadio, Tecnecio y Niobio, y algunos compuestos cerámicos superconductores de alta  $T_c$  (HTS por sus siglas en inglés).

Además de depender  $H_c$  de la magnetización en los superconductores tipo I y tipo II, también depende de la temperatura, ver ecuación 2-8. En este caso si el campo magnético  $H_c$  disminuye a un valor de cero se tiene el máximo valor de  $T_c$ . En cambio sí se incrementa el valor de  $H_c$ , el valor de la  $T_c$  disminuye, hasta ser cero para un máximo valor de  $H_c$ , ver figura 2.5.

$$H_c(T) = H_0 \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (2-8)$$

Se observa en la figura 2.5 el comportamiento tanto para los superconductores tipo I como tipo II, el comportamiento de  $H$  en función de la temperatura es de tipo potencial como lo indica la ecuación 2-8. En el primer caso se define el campo crítico  $H_c$  para los superconductores tipo I, mientras que en los de tipo II, los campos  $H_{c1}$  y  $H_{c2}$ . Cabe destacar que  $H_c$ ,  $H_{c1}$  y  $H_{c2}$  son característicos de cada superconductor.



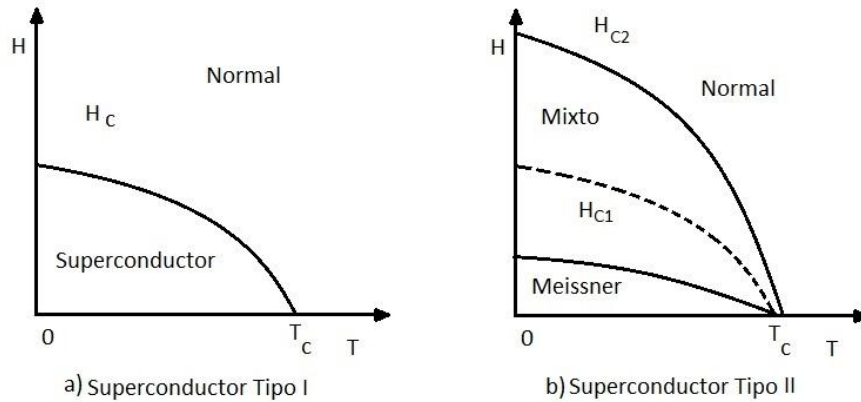


Figura 2.5. Diagramas de fases de superconductores tipo I y II. Campo magnético en función de la temperatura.

## 2.6. Resultados de la teoría BCS

Para explicar el fenómeno de la superconductividad se propusieron algunos modelos; sin embargo, fue hasta 1957 que a partir de un formalismo microscópico John Bardeen, Leon Cooper y John Schrieffer desarrollan la teoría BCS. Esta teoría ofrece una explicación al fenómeno de superconductividad en función de la existencia de pares de electrones (pares de Cooper) que interactúan por medio de un acoplamiento electrón-fonón, también llamado aproximación de acoplamiento débil. [13]

### 2.6.1. Antecedentes

Puesto que un cristal está constituido de átomos, estos presentan vibraciones al variar la temperatura; dentro de las variadas excitaciones que se producen en ellos (dependiendo de la interacción de la que provenga), están los fonones. Los *fonones*

usualmente son empleados como partículas asociadas a las vibraciones de la red cristalina. Al estar a 0 K, los átomos que forman el cristal no se encuentran estáticos y debido a que se encuentran ligados por medio de la fuerza de enlace se mueven en oscilaciones colectivas que se caracterizan por la longitud de onda, frecuencia y número de onda ( $q = \frac{2\pi}{\lambda}$ ). Cada valor de q es un modo de vibración, los modos se pueden cuantizar; los cuantos reciben el nombre de fonones.

### 2.6.2. Pares de Cooper

La teoría BCS supone que la vibración en una red cristalina es mínima por lo cual los electrones en un sólido se comportan como si se tratase de electrones libres, así al subir la temperatura más de la  $T_c$  se conduce con resistencia, pues aumentan las vibraciones en la red cristalina y con ellas las colisiones provocando la ruptura de los pares de Cooper. Pero, analicemos como es que se crean estos pares:

Esencialmente la formación de los pares de Cooper está asociada a los fonones. Según el modelo de Frölich, los electrones de carga negativa interactúan con una red formada de iones positivos. Los iones perciben una atracción y al ser más pesados no podrán regresar a su posición de equilibrio inmediatamente después de que pase el electrón por lo que se crean zonas de concentración de cargas positivas por donde pasó el primer electrón provocando una atracción sobre un segundo electrón como si se tratase de una atracción coulombiana a pesar de tener

la misma carga, se dice pues que interactúan por medio de fonones. Experimentalmente se sabe que la conducción en los metales se entorpece con el aumento de temperatura debido a que los electrones pueden colisionar con los fonones y cambiar su momento

Al considerarse un fonón como partícula, la interacción electrón-fonón se puede considerar una colisión que induce un cambio de momento. O bien un electrón que tiene momento  $k$  emite o absorbe un fonón y cambia su momento por  $k'$

$$\text{Momento} \begin{cases} \hbar k_1 + \hbar q = \hbar k'_1 \\ \hbar k_2 - \hbar q = \hbar k'_2 \end{cases}$$

Donde  $k_1$  y  $k_2$  corresponde a los vectores de onda de los electrones antes de la dispersión y  $k'_1$  y  $k'_2$  los vectores de onda después de la interacción (electrón-fonón). Por lo que su energía es de la forma siguiente:

$$\text{Energía} \begin{cases} \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} + \hbar \omega q = \frac{\hbar^2 k'^2_1}{2m} \\ \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m} - \hbar \omega q = \frac{\hbar^2 k'^2_2}{2m} \end{cases}$$

Al sumar las ecuaciones de momentos de los electrones vemos que en este proceso, el momento se conserva, de la misma forma podemos notar la conservación de la energía.

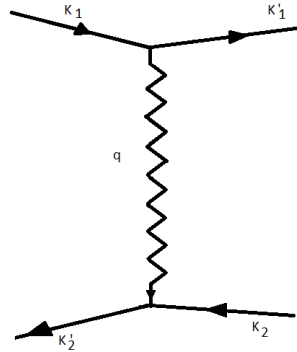


Figura 2.6. Interacción electrón-electrón.

El signo menos corresponde a la reducción en el momento del electrón producto de la interacción con un fonón (emisión) y el signo más hace referencia a la absorción de un fonón por un electrón lo cual cambia su momento.

### 2.6.3. Implicaciones de la teoría BCS

Esta teoría logra explicar la existencia de a) la temperatura crítica bajo la cual el material pasa al estado superconductor; b) la existencia de una discontinuidad en el calor específico al pasar al estado superconductor, lo cual nos habla de que este fenómeno es una transición de segundo orden; c) el efecto Meissner –por el cual el campo magnético es expulsado-; d) el efecto isotópico el cual dice que la

temperatura crítica de los superconductores es proporcional a la raíz cuadrada del número másico M (para diferentes isotopos) y la cual se expresa de la forma  $T_c = \frac{K}{\sqrt{M}}$ , dando como consecuencia esto que mientras más pesado es el ion más difícil es alcanzar el estado superconductor, esto quiere decir que las interacciones electrón-fonón juegan un papel fundamental para la superconductividad.

Es importante recordar que en 1957 año de la creación de esta teoría, no existían los superconductores de alta temperatura por lo que este es uno de sus limitantes pues únicamente *describe el comportamiento de los superconductores suaves*.

#### **2.6.4. Brecha superconductora ( $\Delta$ )**

En los superconductores tipo I, se demostró experimentalmente la existencia una banda prohibida alrededor del nivel de Fermi (0 K), de aproximadamente  $3.5 K_B T$ , la teoría BCS explica que dicha banda se debe a la interacción electrón-electrón. Como se mencionó líneas antes existe una atracción electrón-electrón mediante el intercambio de un fonón, ésta se da cuando sus energías son las mismas y sus momentos iguales y opuestos ( $-\mathbf{k}$  y  $\mathbf{k}$ ), esto motivó la idea de que existe un estado fundamental formado por pares de electrones y el primer estado excitado, los cuales son separados por una banda llamada prohibida ( $\Delta$ , energía por electrón). La energía necesaria para romper el "enlace" que une a cada par de electrones se

define como banda prohibida ( $\Delta$ ). Si la energía aplicada es inferior a  $2\Delta$  (el doble, debido a que es un par de electrones) no es posible romper el par. Para ello es necesario que los electrones estén con energías cercanas a  $E_F$ , ya que aquí se tienen más estados desocupados que podrán ser ocupados por el par después de haber intercambiado el fonón.

Uno de los resultados importantes en la teoría BCS es la relación de la temperatura crítica con la densidad de estados electrónicos la cual se deriva de que la banda prohibida es proporcional a  $K_B T$ , es decir es proporcional a la energía de excitación, de forma que se obtiene la ecuación 2-9:

$$T_c = 1.14\theta_D \exp\left(-\frac{1}{N(E_F)V}\right) \quad (2-9)$$

Donde  $T_c$  es la temperatura crítica,  $\theta_D$  la temperatura de Debye,  $N(E_F)$  la densidad de estados electrónicos (del sistema) a nivel de Fermi y  $V$  el potencial de interacción.

# 3. Desarrollo

En esta tesis se utilizaron las siguientes muestras comerciales: carburo de titanio 95%, marca Sigma Aldrich; carburo de tungsteno (IV), 99% marca Sigma Aldrich; carburo de niobio 99%, marca Alfa Aesar y carburo de tántalo 99%, marca Sigma Aldrich. Dichas muestras fueron caracterizadas tanto estructuralmente como magnéticamente. El presente capítulo está dedicado a la exposición de tal proceso, primeramente se darán los fundamentos de las técnicas utilizadas y posteriormente se abordará el desarrollo seguido.

## **3.1. Caracterización por la técnica de difracción de rayos X**

En primer lugar se realizó la caracterización de la estructura cristalina de los carburos intersticiales; esto se llevó a cabo por medio de análisis de difracción de rayos X.

### **3.1.1. Rayos X**

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética con longitud de onda del orden de Armstrong, los cuales fueron descubiertos en 1895 por el físico alemán Eilhem Conard Röntgen. Esta radiación no se desvía ante la presencia de un campo

eléctrico o magnético, experimentalmente se descubrió que tiene la misma naturaleza que la luz visible pero con longitud de onda menor. La longitud de onda de estos rayos es similar a las distancias interatómicas en los materiales cristalinos, por lo que se pueden utilizar como método para entender la naturaleza estructural de algunos materiales por medio de difracción de los rayos X.

Este tipo de radiación se da usualmente en un tubo de rayos catódicos donde como resultado de la desaceleración de electrones muy energéticos al alcanzar un blanco metálico se producen los rayos X. Según la mecánica clásica una partícula acelerada radia, por lo que se emite un espectro continuo, de rayos X en este caso, debido al choque; sin embargo, se ha observado experimentalmente que también se producen líneas características de cada material las cuales tienen argumentos cuánticos.

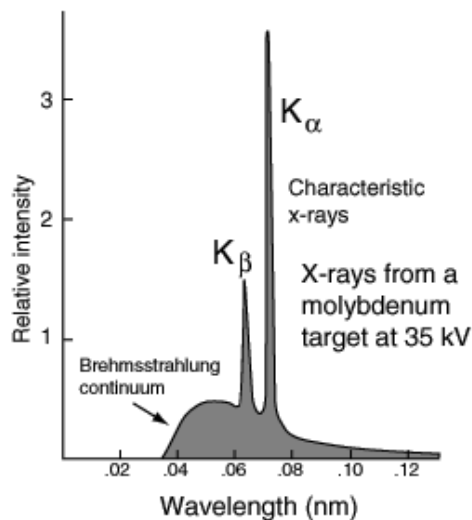


Figura 3.1. Producción de Rayos X.



En el tubo de rayos catódicos se liberan electrones del cátodo por medio de emisión termoiónica los cuales se aceleran por una diferencia de potencial hacia el blanco metálico (ánodo) que se encuentra a un ángulo respecto del cátodo en donde estos colisionan. En este proceso pueden ocurrir dos situaciones: 1) que los electrones al colisionar con el metal se desaceleren y se produzca un espectro continuo de rayos X dispersados en todas direcciones (conocidos como radiación Bremsstrahlung o de frenado) dando un espectro continuo como se muestra en la figura 3.1; y 2) que los electrones provenientes del ánodo choquen con los átomos del metal con la energía suficiente para alcanzar una subcapa de éste y exciten sus electrones produciendo vacancias. Si tenemos el último caso, al encontrarse un hueco en las orbitales del átomo los electrones presentes en capas más externas de mayor energía caen hacia la vacancia emitiendo un haz de rayos X (monocromático), por cuestiones de estabilidad; manifestándose estas transiciones debidas a la diferencia de energías en la obtención de dos tipos de longitud  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$  dependiendo de si la transición se da de la capa  $n=2$  a  $n=1$  o de la  $n=3$  a  $n=1$ , respectivamente (véase figura 3.1). Esta radiación es conocida como emisión característica y depende totalmente de la consistencia química del blanco. Los rayos X característicos se utilizan para estudios de cristalografía por medio de difracción.

### 3.1.2. Difracción

Al entrar en contacto con el cristal, el haz se divide en varias direcciones debido a la simetría y agrupación de los átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades (difractograma), que puede interpretarse según la ubicación de los átomos de los cristales, aplicando la ley de Bragg.

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

Donde  $n$  es un número entero que corresponde al orden de difracción,  $\lambda$  la longitud de onda con la que está radiando,  $d$  la distancia interplanar y  $\theta$  el ángulo de incidencia.

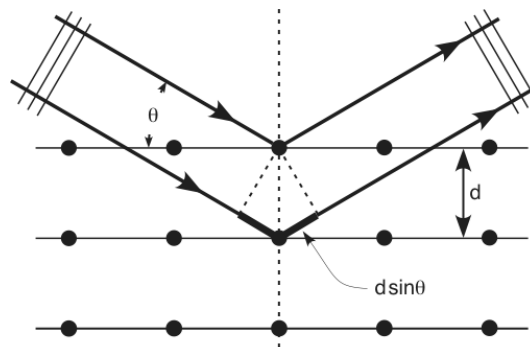


Figura 3.2. Difracción de Bragg con rayos X.

### 3.1.3. Técnica de difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X se puede emplear de diferentes maneras: polvos, monocristal y método de Laue. El método más comúnmente utilizado y el que se empleó para la realización de este trabajo es el primero; para llevar a cabo esta técnica se utiliza una muestra pulverizada la cual se monta en un difractómetro que consta de una placa giratoria como la mostrada en la figura 3.3.

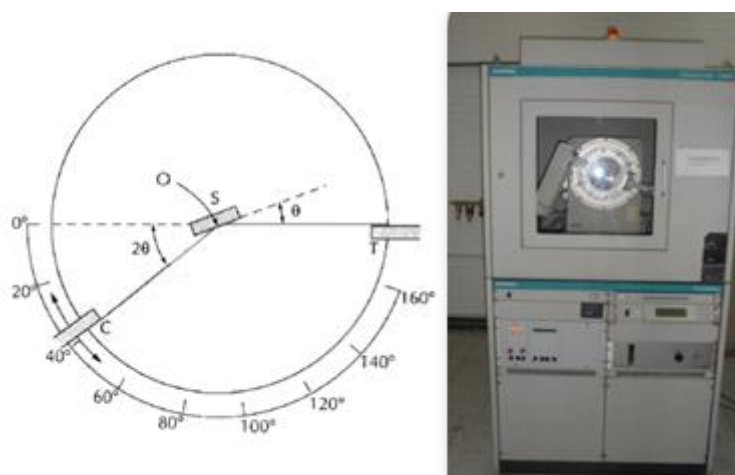


Figura 3.3. Equipo para difracción de rayos X.

A la izquierda un esquema de la placa giratoria donde se monta la muestra y a la derecha el difractómetro.

Lo que ocurre es que se incide un haz de rayos X monocromático a la muestra, éste se difracta y las intensidades se detectan en un contador colocado de forma que se puede conocer el ángulo al que se realiza este proceso. La muestra y el contador están acoplados de forma que una rotación  $\theta$  de la muestra corresponde a una rotación  $2\theta$  del contador (como se aprecia en la figura 3.3). Experimentalmente se

obtiene el patrón de difracción de la muestra por medio del ángulo  $2\theta$  y las intensidades.

La difracción arroja como resultado un patrón de difracción característico (único) para cada material. La información proporcionada por los difractogramas, ofrece conocimiento del sistema cristalino (tamaño y forma de celda), es decir ayuda a conocer la estructura interna de la muestra en estudio.

### **3.2. Método de Rietveld**

El método de Rietveld fue diseñado como herramienta en el análisis de la difracción de neutrones desde 1969 y posteriormente se empleó para difracción de rayos X también. Este método sirve para realizar un refinamiento de los parámetros de red con lo cual se obtiene una mayor precisión, lo que se hace es que por medio de un modelo teórico se realiza un ajuste por mínimos cuadrados al patrón experimental (de una muestra en polvo). Existen diversos métodos para dicha tarea, en nuestro desarrollo optamos por ocupar el mencionado.

El modelo teórico se basa en aspectos estructurales, instrumentales y microestructurales como son tamaño de red, posición atómica, fuente de radiación, etc. La función que se minimiza se denomina residuo, en donde se incluyen las

intensidades instrumentales y calculadas en diferentes puntos barriendo así todo el patrón de difracción; el refinamiento básicamente consiste en encontrar los valores óptimos de los parámetros involucrados para minimizar el residuo. No entraremos en detalles de las funciones involucradas por no ser el tema principal del trabajo.

El método de Rietveld también ayuda a modelar la intensidad de fondo que se presenta en el patrón de difracción experimental el cual se puede deber a diferentes causas. En difractogramas con picos bien definidos el ajuste es sencillo, sin embargo, en patrones de difracción más complejos este paso puede tornarse más difícil.

Entre las aplicaciones que se tienen del método podemos mencionar: refinamiento de parámetros de red, análisis cualitativo de fases cristalinas, refinamiento de coordenadas atómicas del cristal y estudio de textura.

### **3.3. Caracterización por mediciones de magnetización en función de la temperatura.**

Por otra parte se observa el comportamiento de las muestras por medio de medidas de propiedades magnéticas, para ello se utiliza un magnetómetro –

Physical Property Measurement System- PPMS marca Quantum Design como el mostrado en la figura 3.4.

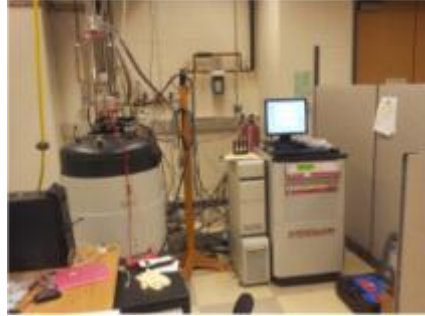


Figura 3.4. Equipo para medición de propiedades magnéticas. Se muestra el Sistema para Medidas de Propiedades Físicas (PPMS, por sus siglas en inglés), Quantum Design 14T.

Recuérdese que el efecto Meissner se basa en la expulsión del campo magnético del interior del material cuando se encuentra bajo su  $T_c$ , entonces cabe hacer una distinción en la forma de realizar las mediciones de magnetización. Las medidas se pueden realizar enfriando las muestras bajo un campo aplicado o en ausencia de campo magnético, estas medidas se denominan FC y ZFC como se verá a continuación.

Cuando la magnetización del sistema se mide con campo aplicado constante y enfriando la muestra desde una  $T > T_c$  hasta una temperatura menor que la de transición, se dice que se hace una medida en modo *Field Cooling* (FC). Se percibe de esta manera la transición del estado normal al estado superconductor.

En las medidas de *Zero Field Cooling* (ZFC), el sistema es enfriado a bajas temperaturas en ausencia de campo magnético  $H=0$ ; una vez alcanzada una temperatura  $T_{\min}$  se le aplica un campo constante  $H_0$ . La magnetización se mide como función de la temperatura la cual se incrementa, siendo posible notar en esta etapa como va penetrando el campo en el superconductor que pasa a un estado normal.

### **3.4. Método experimental**

#### **3.4.1. Procedimiento difracción de rayos X, caracterización estructural.**

La caracterización estructural consistió en hacer difracción de rayos X a cada muestra obteniendo el respectivo difractograma de cada una. Para ello se utilizó un difractómetro Siemens modelo D5000 con radiación de longitud de onda de  $1.79030 \text{ \AA}$  por medio de una fuente de cobalto ( $\text{CoK}\alpha$ ), con una resolución de  $0.001^\circ$ , usando un filtro de Ni. Las intensidades se midieron en pasos de  $0.02^\circ$  en el intervalo  $2\theta$  de  $6^\circ - 120^\circ$  a temperatura ambiente.

Posteriormente para determinar si las estructuras de las muestras obtenidas correspondían a las estructuras de interés, los difractogramas obtenidos de cada

una de ellas se compararon con los espectros reportados en la base de datos *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) y para el caso de MoC la base *International Centre for Diffraction Data* (ICDD). Se utilizó el software *Match* para observar si los patrones de difracción de rayos X correspondían a los esperados en cada caso y además esto para revisar las fases de las muestras y ver si existían impurezas en ellas. Los patrones de difracción obtenidos se presentan en el siguiente capítulo. Esta identificación ayuda a entender el comportamiento de los carburos; así mismo, se requiere la caracterización estructural para contrastar los resultados obtenidos.

Una vez que se tuvieron los patrones de difracción de todos los carburos intersticiales y se identificaron las fases de estos, se procedió a calcular los parámetros de red de las muestras con ayuda del software *MAUD* con el cual se realizó refinamiento Rietveld. Ya calculados los parámetros de red para cada carburo, se midieron las longitudes de enlace empleando el programa *Diamond 3.2*.

#### **3.4.2. Medidas de Magnetización. Obtención de curvas M vs. T**

Como parte de la caracterización de los carburos también se estudió su comportamiento magnético para lo cual se les realizaron medidas de magnetización (M) vs. Temperatura (T) con un magnetómetro PPMS, Quantum



Design. Las propiedades de las muestras se investigaron en modo FC y ZFC, en un rango de temperatura de 15 a 2 K bajo un campo de 10 Oe. Se hicieron estas mediciones a las muestras para poder conocer la temperatura crítica de cada carburo; es común que para este análisis se recurra al método de cuatro puntas que es un método de resistencia en función de la temperatura. La realización de esta etapa fue apoyada por el Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICyT) a donde se enviaron las muestras.

# 4. Resultados

En este capítulo se presentan los resultados de difracción de rayos X y mediciones magnéticas a baja temperatura de los carburos NbC, TaC, TiC, WC y MoC. En adición al trabajo desarrollado se contrastan los datos obtenidos con los reportados en [3] de carburo de molibdeno.

## 4.1. Caracterización Estructural.

La figura 4.1 muestra los patrones de difracción de rayos X de los carburos NbC, TaC, TiC, WC y MoC. La fase cristalina de estos carburos fue identificada a través del programa MATCH *phase identification for powder diffraction*. Su análisis muestra que los carburos TiC (ICSD-1546), TaC (ICSD-26956), NbC (ICSD-44355) pueden ser identificados con una estructura cúbica y grupo espacial Fm-3m (No. 225). Respecto al carburo de tungsteno, este es identificado como WC (ICSD-77738), su estructura es hexagonal con grupo espacial P-6m2 (No. 187). Por su parte, se observa que MoC es una mezcla de fases: la cúbica ya mencionada (ICSD-77157) y la hexagonal P6<sub>3</sub>/mmc (ICSD-44-987)<sup>14</sup> [3].

---

<sup>14</sup> También se identificó MoC con (ICDD 03-065-8364), que corresponde al mismo grupo espacial.

Para determinar con precisión los parámetros de red, longitudes y ángulos de enlace de los carburos estudiados, los patrones de difracción de rayos X fueron refinados por el método de Rietveld usando el programa MAUD. En el proceso de refinamiento se consideraron las siguientes posiciones atómicas:

Para las estructuras cúbicas con grupo espacial Fm-3m:

Metal de transición: 4a (0, 0, 0) y C: 4b (1/2, 1/2, 1/2)

Para la estructura hexagonal con grupo espacial P-6 m2:

W: 1a (0, 0, 0) y C: 1d (1/3, 2/3, 1/2)

En la tabla 4.1 se muestra los parámetros de red, longitudes y ángulos de enlace de los carburos estudiados. Para determinar las longitudes y ángulos de enlace se ocupó el software Diamond 3.2 de cristal impact. En los carburos con estructura cúbica se observa que los parámetros de red cambian de 4.2760 Å a 4.4601 Å. Resultados similares han sido reportados por diversos autores entre ellos, para TiC [14], NbC [4], TaC [10] y WC [1].

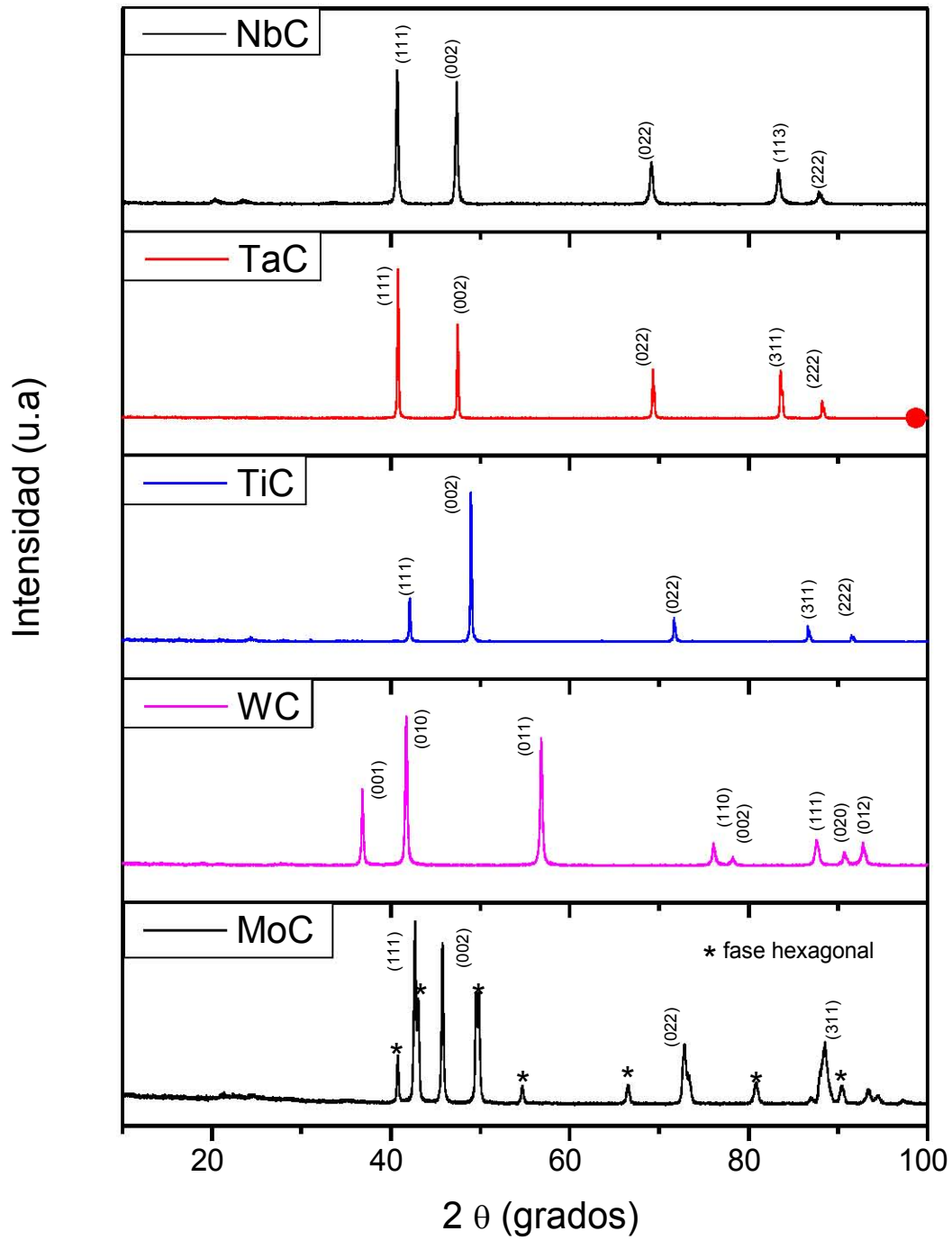


Figura 4.1. Patrones de difracción de rayos X de los carburos estudiados. Nota: El MoC fue tomado de [3]

ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA Y SUPERCONDUCTIVIDAD DE LOS CARBUROS  
MC, DONDE M = Nb, Ta, W, Ti y Mo.

Tabla 4.1 Parámetros de red, longitudes y ángulos de enlace de los carburos MC donde M= Nb, Ta, Ti, W y Mo y C=C.<sup>15</sup>

	(M=Nb)C	(M=Ta)C	(M=Ti)C	(M=W)C	(M=Mo)C
a(Å)	4.4601(3)	4.4495(3)	4.3196(1)	2.9067(3)	4.2760(1)
c(Å)				2.8394(1)	
V(Å <sup>3</sup> )	88.72	88.09	81.07	20.78	78.18
M – M	3.1538	3.1463	3.0604	2.8395	3.0236
C – M	2.2301	2.2248	2.1640	2.1981	2.1380
C – C	3.1538	3.1463	3.0544	2.8394	3.0236
C – M – C	90.0	90.0	90.0	80.5	90.0
C – M – M	45.0	45.0	45.0	49.8	45.0
C – M – C	135.0	135.0	135.0	135.1	135.0
R <sub>b</sub> (%)	32.8	38.6	41.5	21.3	27.3
R <sub>wp</sub> (%)	42.1	56.2	56.8	31.3	29.3
R <sub>cap</sub> (%)	27.1	25.3	38.0	25.0	23.0
χ <sup>2</sup> (%)	1.6	2.2	1.5	1.3	1.3

Como ejemplo del cálculo de parámetros de red se presenta un patrón de difracción refinado por Rietveld en la figura 4.2. Los datos experimentales se encuentran sobrepuestos a la línea roja que corresponde al ajuste.

<sup>15</sup> Note. Grupo espacial: F m -3 m. Posiciones atómicas: M= Nb, Ta, Ti: 4a (0, 0, 0); C: 4b (0.5, 0.5, 0.5).  
Grupo espacial: P-6 m2. Posiciones atómicas: M= W: 1a (0, 0, 0); C: 1d (0.33, 0.66, 0.5).

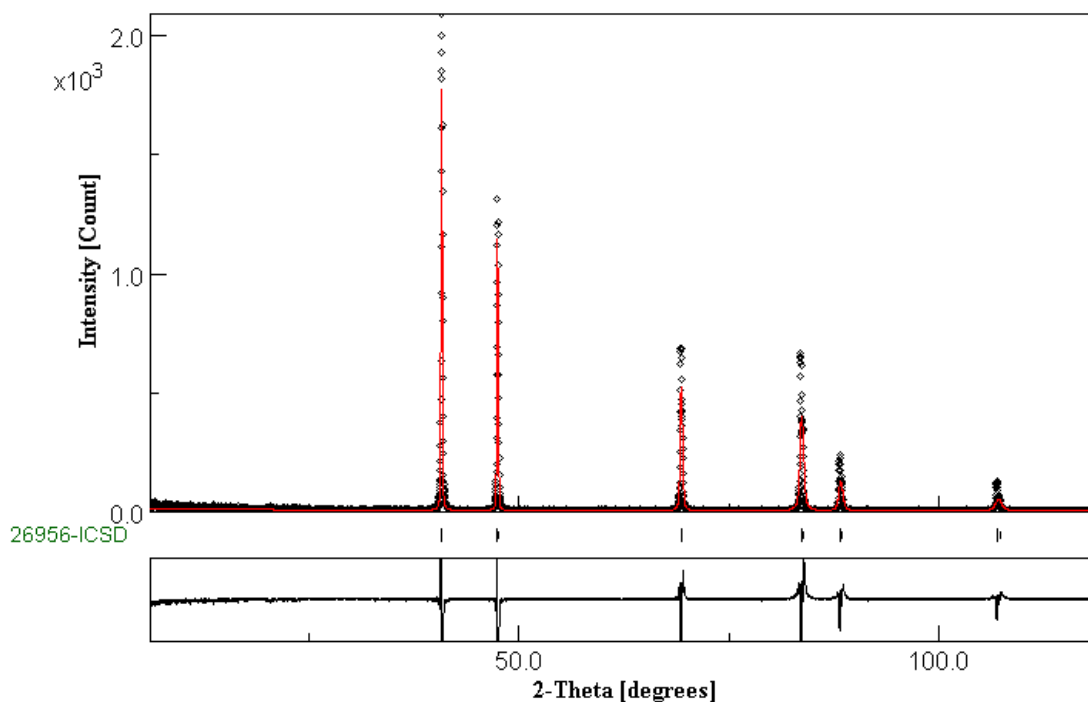


Figura 4.2. Se muestra el refinamiento Rietveld de TaC.

La figura 4.3 muestra la variación del parámetro de red en función del radio atómico del elemento de transición. No se observa ninguna correlación entre el parámetro de red y el radio atómico. Podría pensarse que conforme el radio atómico del metal de transición se incrementa, el parámetro de red se aumenta y como consecuencia la longitud de enlace entre metal y metal se incrementa; sin embargo, de la figura 4.3 vemos que esto no ocurre. Por ejemplo, se observa que el radio atómico del tántalo es mayor al de niobio, no obstante el parámetro de red del NbC es mayor al de TaC.

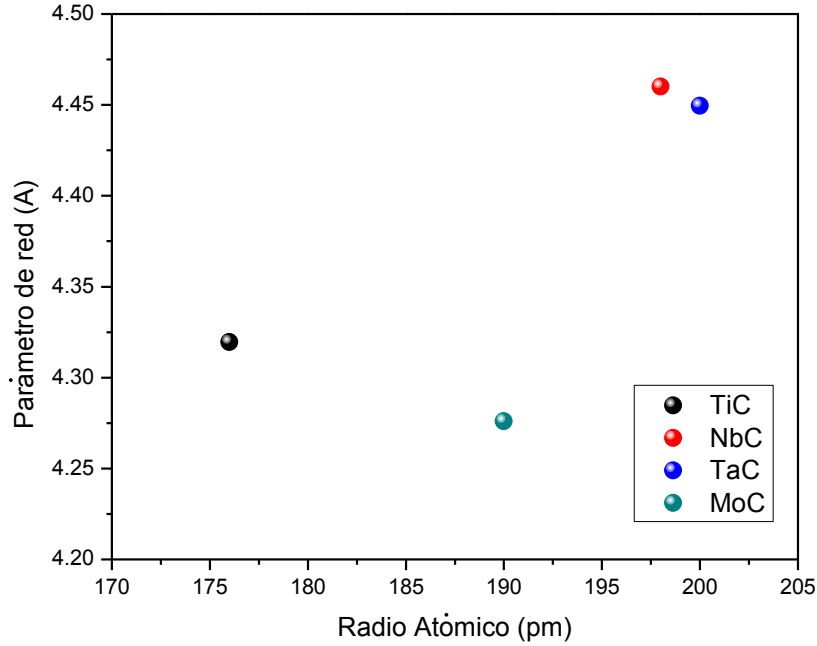


Figura 4.3. Parámetros de Red vs. Radio atómico para estructuras cúbicas.

Para explicar este comportamiento tomamos en cuenta que los carburos son comerciales marca Aldrich y no se tiene conocimiento de las condiciones en que fueron sintetizados; lo anterior sugiere que es posible que nuestros carburos no sean completamente estequiométricos. Suponer que no son estequiométricos, es decir carburos con vacancias en los sitios del elemento de transición o bien en los sitios de carbono, podría explicar porque no existe esa correlación entre parámetro de red y radio atómico. El mejor ejemplo es el NbC, en el cual vacancias en los sitios de carbono reduce el parámetro de red. Experimentalmente es más factible que se generen vacancias en los sitios de carbono que en los del elemento de

transición. Respecto al carburo que no es cubico, en este caso el WC con estructura hexagonal, los parámetros de red calculados en este trabajo son muy similares a los reportados en [1].

Un caso aparte, es el MoC, el cual presenta una combinación de fases cúbica (fase principal) y hexagonal. En la tabla 4.1 solo se reporta el parámetro de red correspondiente a la estructura cúbica<sup>16</sup>. En este caso, la presencia de la fase hexagonal corresponde a la fase más estable en condiciones normales. Mientras que en el caso del WC, la estructura estable es la hexagonal, y al parecer son necesarias condiciones de alta presión y alta temperatura para sintetizar la fase cubica.

En la tabla 4.1 se observa que las longitudes de enlace metal – metal cambian de 3.0236 Å a 3.1538 Å, las de carbono – metal cambian de 2.1380 Å a 2.2301 Å. Es evidente que la tendencia es similar a la de los parámetros de red. Por otra parte, ya que la estructura es cúbica, los ángulos de enlace entre metal y carbono son ángulos rectos, es decir múltiplos de 45 grados. También se ve como la estructura es simétrica ante el intercambio de posiciones atómicas, a saber metal (0, 0, 0) y carbono (0.5, 0.5, 0.5) las longitudes de enlace son las mismas, ver Tabla 4.1.

---

<sup>16</sup> Solo se menciona esta fase ya que es la de interés para el trabajo.



Notemos que la formación del carburo a base de elementos de transición se traduce en un “cambio” en la forma de la celda. Pasando por ejemplo de una estructura bcc como metal para Nb a una fcc en el carburo NbC. El tamaño del radio atómico es relevante para la obtención de la estructura del carburo pues los átomos de carbono ocupan sitios intersticiales (ver capítulo 1). Usando los radios atómicos podemos hacer un cálculo rápido para comprobar si es posible predecir la formación de la estructura cúbica de los carburos si aplicamos la regla de Hägg:  $r = \frac{r_x}{r_m}$  donde  $r_x$  y  $r_m$  son el radio del carbono y del metal de transición, respectivamente. Como se menciona en el capítulo 1, si  $r$  es menor que 0.59, los átomos de metal forman estructuras muy simples: cúbicas o hexagonales. Para nuestros carburos obtenemos 0.40 para TiC, 0.35 para TaC y NbC, mientras que ~0.36 para MoC y WC. De lo anterior, es evidente que la formación de nuestros carburos teóricamente es plausible.

#### **4.2. Caracterización por mediciones de magnetización en función de la temperatura.**

Las figuras 4.4 a 4.8 muestran las curvas de magnetización de los carburos NbC, TaC, MoC, TiC, y WC, respectivamente. Las medidas fueron hechas de 15 a 2 K en

## RESULTADOS

modo *Zero Field Cooling* (ZFC) y *Field Cooling*. (FC). Se observa que las curvas de magnetización de los carburos NbC, TaC y MoC, muestran valores negativos en los modos FC y ZFC. Para los materiales superconductores la susceptibilidad magnética ( $\chi_m = \frac{M}{H} = -1$ ) es negativa, esto sugiere que los compuestos NbC, TaC y MoC [3] son superconductores. Sin embargo, en las curvas de magnetización correspondientes a los carburos TiC y WC, se observan valores positivos muy pequeños, por lo que no son superconductores.

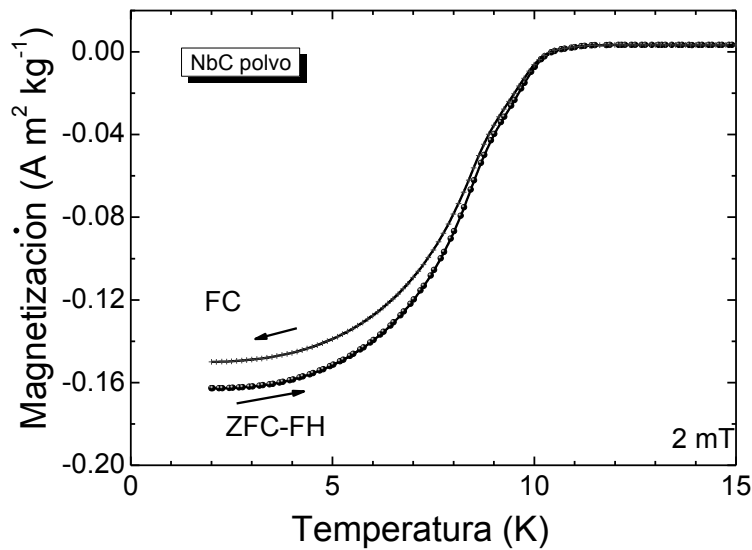


Figura 4.4. Gráfica de Magnetización vs. Temperatura para la muestra de NbC.

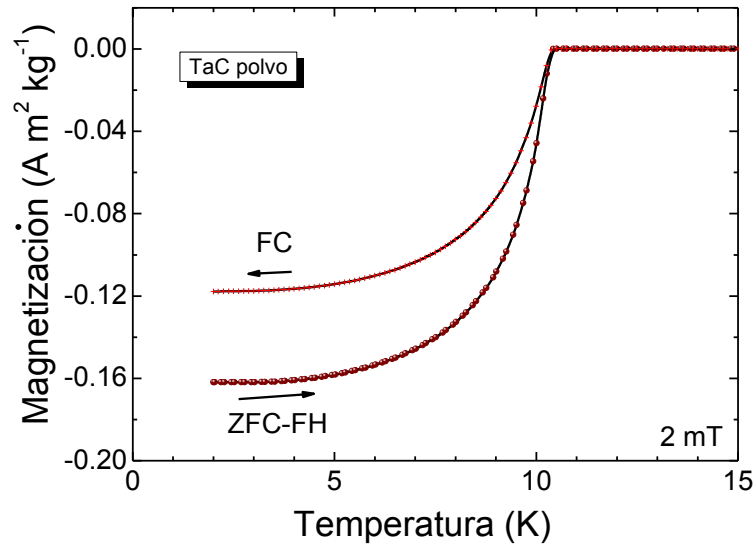


Figura 4.5. Gráfica de Magnetización vs. Temperatura para la muestra de TaC.

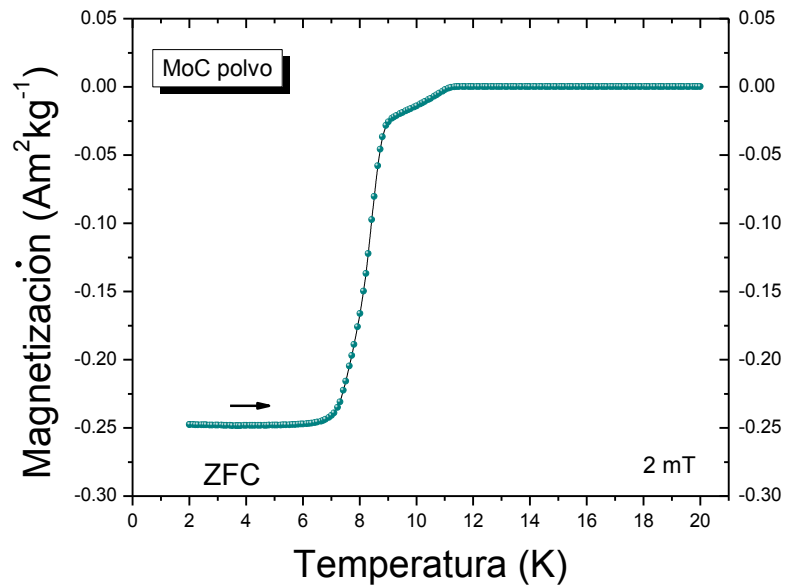


Figura 4.6. Gráfica de Magnetización vs. Temperatura para la muestra de MoC.

RESULTADOS

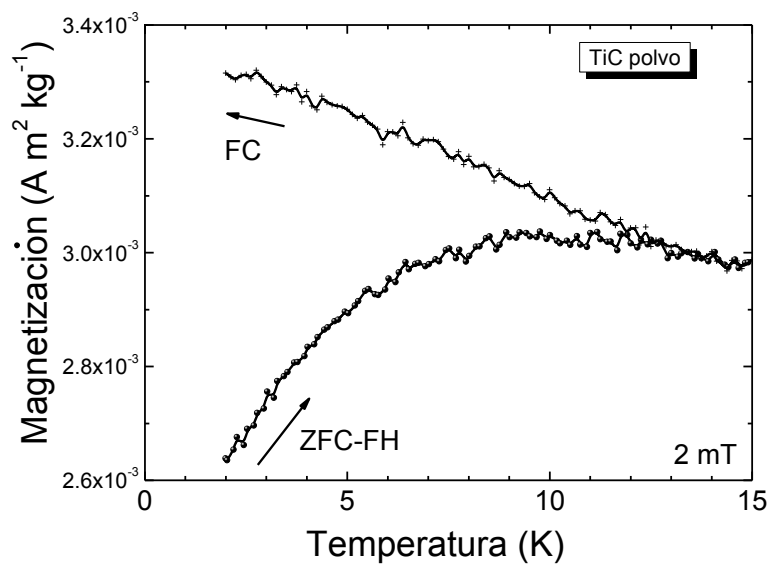


Figura 4.7. Gráfica de Magnetización vs. Temperatura para la muestra de TiC.

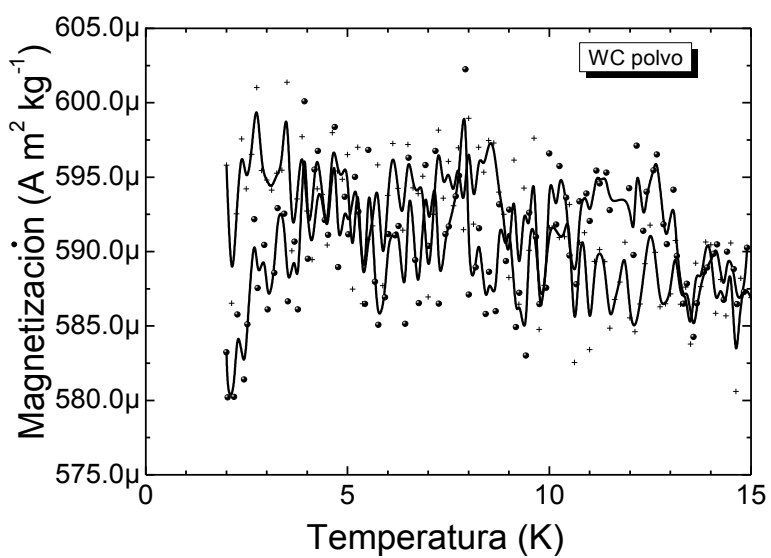


Figura 4.8. Gráfica de Magnetización vs. Temperatura para la muestra de WC.

Para determinar el valor de  $T_c$  en los compuestos superconductores, se considera el primer valor negativo de la curva en modo ZFC<sup>17</sup>, de donde se obtiene; NbC (10.42 K), TaC (10.42 K). En el caso de MoC se observan dos transiciones superconductoras, la primera transición en la  $T_c$  se observa a 11.21 K (valor que se considera la temperatura crítica) y la segunda transición se observa a 8.92 K; para este carburo el estado de superconductividad corresponde a la fase cúbica. A todos los valores de  $T_c$  les asociamos una incertidumbre de 0.005 K como la mitad del valor mínimo de medición.

Algo interesante que se observa es que los carburos estudiados, exhiben superconductividad en fase cúbica. En el caso del carburo WC, se han hecho estudios teóricos suponiendo la estructura cubica, los resultados sugieren valores de  $T_c$  de alrededor de 5.98 K. [15]

Matthias et al. (1961) estudiaron el efecto de las vacancias en carburos; ellos encontraron que para  $TaC_x$  y  $NbC_x$  la temperatura crítica disminuye al disminuir el valor de "x". A través de nuestro análisis de difracción de rayos x no es posible determinar contenido de carbono en estos carburos, por lo que se decidió hacer un

---

<sup>17</sup> Un segundo criterio es considerar la primera derivada de la magnetización ( $dM/dT$ ); con el cual se obtiene NbC (8.5 K), TaC (10.2 K), valores que concuerdan con los reportados por Hulm et al. (1954) para NbC y el de Matthias et al. (1967) para TaC.

## RESULTADOS

proceso de extrapolación, usando  $T_c$  y el contenido de carbono reportados por otros autores. Diversos autores han encontrado que para estos dos compuestos, el estado superconductor es perceptible en concentraciones de carbono  $1 \geq x > 0.829$  en el caso de  $NbC_x$  y  $x \sim > 0.8$  para  $TaC$  ([10], [9], [16] y [17]). Se presenta a continuación las gráficas obtenidas del ajuste (por el método de mínimos cuadrados) de ambos carburos:

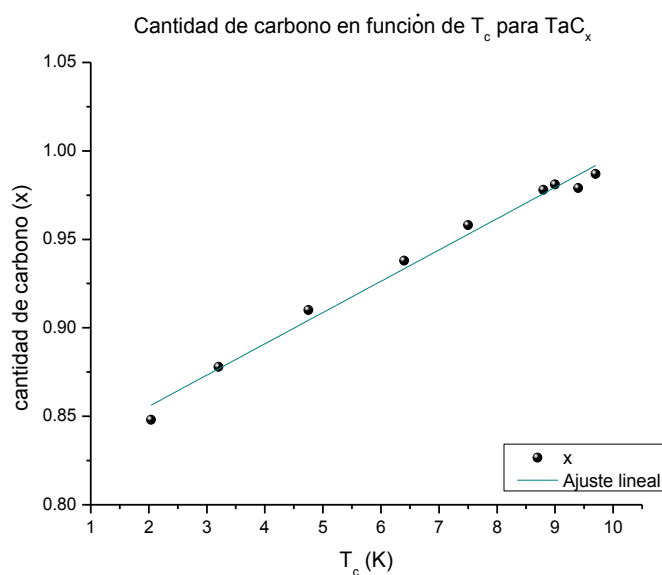


Figura 4.9. Se muestra la composición en función de la temperatura crítica para  $TaC_x$ .

Se ha obtenido para el sistema  $TaC_x$  la relación *Contenido de carbono* =  $0.0177 T_c + 0.8202$  con  $R^2 = 0.9884$ , donde  $T_c$  corresponde a la temperatura crítica. Para dicho ajuste se tiene  $m = 0.0177 \pm 0.0007$  y  $b = 0.8202 \pm 0.0053$ .

ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA Y SUPERCONDUCTIVIDAD DE LOS CARBUROS  
MC, DONDE M = Nb, Ta, W, Ti y Mo.

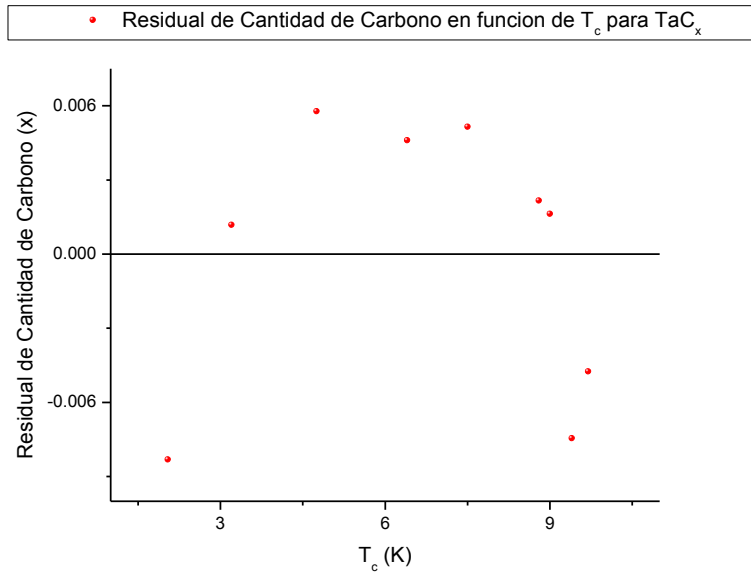


Figura 4.10. Se muestra los residuales del ajuste de  $TaC_x$ .

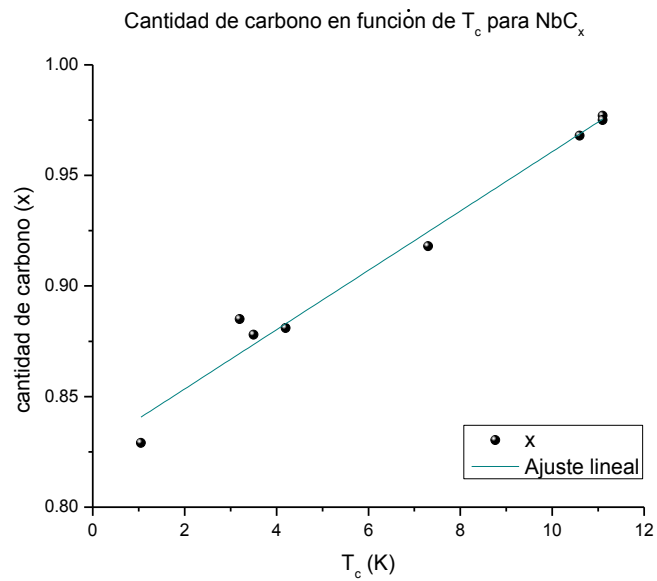


Figura 4.11. Se muestra la composición en función de la temperatura crítica para  $NbC_x$ .

## RESULTADOS

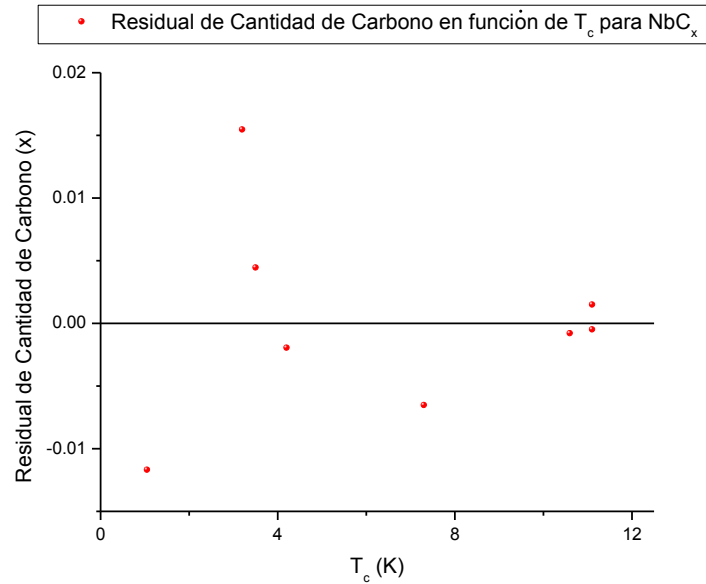


Figura 4.12. Se muestra los residuales del ajuste de  $NbC_x$ .

Para el caso de  $NbC$  se ha obtenido la relación  $Contenido\ de\ carbono = 0.0134 T_c + 0.8266$  con  $R^2 = 0.9789$ , donde  $T_c$  representa la temperatura crítica. En este ajuste se tiene  $m=0.0134 \pm 0.0001$  y  $b = 0.8266 \pm 0.0068$ . Obteniendo un buen ajuste en ambos casos pues  $R^2 \approx 1$ .

A partir de las anteriores relaciones lineales, se predice que el contenido de carbono en el  $TaC_x$  es de 1.005, mientras que el  $NbC_x$  es 0.966, es decir el  $TaC$  es estequiométrico, mientras que el  $NbC$  es no estequiométrico. Se ha reportado que al mejorar la estequiometría en los carburos superconductores, es decir que al acercarse a la estequiometría 1:1, ( $NbC_x$  y  $TaC_x$ ) el valor de  $T_c$  aumenta.



En orden para explicar porque algunos carburos son superconductores y otros no, a pesar de tener una estructura cúbica, se toma en cuenta qué factores influyen el valor de la Temperatura crítica. Por lo descrito en el capítulo 2, en el marco de la teoría BCS, el valor de la  $T_c$  depende de la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi  $N(E_F)$  y de un potencial (V) a través de la relación (2-9). Donde se observa que conforme  $N(E_F)$  y/o V aumenta, el valor de la  $T_c$  se incrementa. J. Noffsinger et al. menciona que en los carburos metálicos del grupo V se observan temperaturas de transición ( $T_c$ ) entre 7-11 K; mientras que, en los carburos metálicos del grupo IV (como es el caso del TiC), no se observa superconductividad arriba de 0.1 K.

Es evidente que estos carburos podrían ser analizados a través de un estudio de la densidad de estados electrónicos a nivel de Fermi y de la constante de acoplamiento electrón – fonón<sup>18</sup> ( $\lambda$ ). Dentro de este marco se analizan las contribuciones de los orbitales de los elementos de transición y de carbono a la densidad de estados al nivel de Fermi:  $N(E_F)$ , en la misma línea de investigación se calculan las respectivas constantes de acoplamiento electrón-fonón. A partir de estos resultados se propone qué factores influyen de manera importante sobre el valor de la  $T_c$  de los carburos estudiados.

---

<sup>18</sup> Esto debido a que la constante de acoplamiento electrón.fonón se relaciona con el potencial que se menciona en la ecuación (2-9). No se deduce  $\lambda$  en el trabajo pero se puede consultar [13].

Cálculos de primeros principios muestran que en carburos formados con MT pertenecientes al grupo III, IV y V las bandas  $C2p - MT d$  se localizan cerca del nivel de Fermi [1]. Para entender por qué unos carburos (NbC, TaC y MoC), son y otros no (TiC, WC) son superconductores a continuación se hace un análisis de la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi.

En la figura A-2.1 (véase apéndice 2), se muestra la contribución a la densidad de estados electrónicos de los carburos, tanto de C como de cada metal de transición, viendo que la mayor contribución es de los MT; en dicho apartado se discute la naturaleza covalente del enlace de nuestros carburos.

En la figura 4.13 se observa una ampliación cerca del nivel de Fermi, entre -1.0 y 1.0 eV, donde es notable que de los carburos estudiados el MoC tiene un valor máximo de la densidad de estados al nivel de Fermi (1.318 estados/eV), mientras que el mínimo corresponde al TiC (0.1080 estados/eV). En la tabla 4.2 se muestra la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi  $N(E_F)$ .

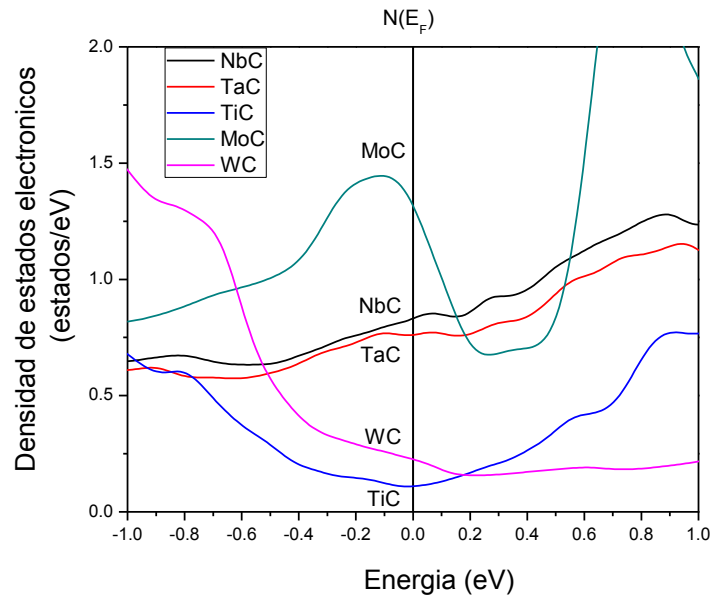


Figura 4.13. Comparativo de densidad de estados electrónicos de NbC, TaC, TiC, MoC y WC.

Tabla 4.2. Densidad de estados electrónicos  $N(E_F)$  (estados/eV), temperatura crítica  $T_c$  (K), temperatura de Debye  $\theta_D$  (K) y constante electrón-fonón  $\lambda$  para los carburos MC donde M= Nb, Ta, Ti, W y Mo.

Compuesto	$N(E_F)$	$T_c \pm 0.005$	$\theta_D$ (K)	$\mu^*$	$\lambda$
	estados/eV	(K)			
NbC	0.832	10.42	718 [18]	0.13	0.61
TaC	0.757	10.42	551 [18]	0.13	0.66
TiC	0.108	-	936 [18]	-	-
WC	0.229	-	448 [19]	-	-
MoC	1.318	11.21	666 [20]	0.13	0.64

Lo expuesto anteriormente exhibe el carácter tipo BCS que muestran los carburos NbC, TaC y MoC, es decir se incrementa la  $T_c$  y se incrementa  $N(E_F)$ . Respecto al TiC, este no es superconductor debido a su  $N(E_F)$  muy baja (para mayor referencia dirijase a A-2) esto concuerda con [21] donde se ve que TiC tiene menor valor de densidad electrónica que TaC. Hacemos hincapié que la presencia de superconductividad en nuestras muestras está íntimamente relacionada con la estructura, pero sobre todo con la estequiometría. Por lo anterior, podemos sugerir que las vacancias de carbono influyen en el aumento de la densidad electrónica, que trae como consecuencia un efecto sobre el valor de  $T_c$ .

Puesto que en el marco de la teoría BCS,  $N(E_F)$  es proporcional a  $T_c$ , esto sugiere que el TiC comparado con los otros carburos cúbicos no puede tener una temperatura de transición apreciable, es por ello que en los carburos cúbicos TiC no resultó ser superconductor.

Recordemos que como se mencionó, la  $T_c$  puede relacionarse con el incremento de la densidad de estados al nivel de Fermi o bien a un acoplamiento electrón-fonón. Para determinar la contribución de la constante de acoplamiento electrón-fonón, usamos la ecuación de McMillan [13], que se expresa como sigue:

$$T_c = \frac{\theta_D}{1.45} \exp \left[ \frac{-1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)} \right]$$

Donde  $\theta_D$  es la temperatura de Debye,  $\lambda$  es la constante de acoplamiento electrón-fonón y  $\mu^*$  es el pseudopotencial Coulombiano cuyo valor en los metales es 0.13. Los valores de  $\lambda$  se reportan en la tabla 4.2. De ésta tabla puede observarse que en caso de que la  $T_c$  dependiera únicamente del valor de la constante de acoplamiento electrón – fonón, éste debería de tener cambios apreciables; puesto que los cambios en la  $T_c$  son apreciables. Sin embargo, dicho valor se mantiene esencialmente constante  $\approx 0.6$ , lo cual sugiere que estos carburos son de acoplamiento intermedio. Por otra parte, sí se observan cambios apreciables en los valores asociados a la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi  $N(E_F)$ . Por lo anterior, podemos sugerir que la  $T_c$  en nuestros carburos superconductores está directamente relacionada con  $N(E_F)$  más que con un acoplamiento electrón-fonón, es decir tienen un comportamiento tipo BCS.

# 5. Conclusiones

En este trabajo se estudió la estructura cristalina y la presencia de superconductividad en TaC, NbC, TiC, WC y MoC.

- Mediante el análisis estructural a través de difracción de rayos X se confirmó que los carburos de titanio (TiC, ICSD-1546), de tántalo (TaC, ICSD-26956) y niobio (NbC, ICSD-44355) cristalizan con estructura cúbica y grupo espacial Fm-3m (No. 225); mientras que, el carburo de tungsteno (WC, ICSD-77738) presenta una estructura hexagonal con grupo espacial P-6m2 (No. 187). Finalmente, el carburo de molibdeno es una mezcla de fase cúbica (MoC, ICSD-77157) Fm-3m (No. 225) y hexagonal P6<sub>3</sub>/mmc (MoC, ICDD 03-065-8364).
- Los parámetros de red de los carburos con estructura cúbica fueron: NbC  $4.4601 \pm 0.0003 \text{ \AA}$ , TaC  $4.4495 \pm 0.0003 \text{ \AA}$ , TiC  $4.3196 \pm 0.0001 \text{ \AA}$ , WC  $2.9067 \pm 0.0003 \text{ \AA}$  y MoC  $4.2760 \pm 0.0001 \text{ \AA}$ . No se encontró ninguna correlación entre el parámetro de red y el radio atómico de los metales de transición

## CONCLUSIONES

constituyentes de cada carburo, posiblemente debido a un efecto de vacancias, en los sitios del metal o del carbono.

- A partir de datos reportados sobre vacancias de carbono en función de la  $T_c$  en el  $NbC_x$  y  $TaC_x$ , se hizo extrapolación para determinar el contenido de carbono en nuestras muestras. Del ajuste se obtuvieron los siguientes resultados:  $TaC_{1.005}$  y  $NbC_{0.966}$ , lo que significa que el carburo de niobio es no estequiométrico, mientras que, el de TaC si lo es.
- Las curvas de magnetización vs. temperatura de los carburos de tántalo, niobio y molibdeno muestran una transición superconductora ( $\chi_m =$  negativa). Los valores de  $T_c$  fueron: 10.42 K para el TaC, 10.42 K para el NbC y 11.21 K para el MoC. Sin embargo, los carburos de titanio y tungsteno no muestran ninguna transición superconductora. Los resultados obtenidos están de acuerdo con los publicados.
- Los carburos que muestran una transición superconductora tienen una estructura cristalina cúbica. A excepción del carburo de titanio.
- El TiC no muestra superconductividad a pesar de tener una estructura cubica debido a que se ha reportado que tiene una densidad de estados electrónicos  $N(E_F)$ , muy baja (0.108 estados/eV), a diferencia de los que presentan superconductividad (0.832 estados/eV para NbC, 0.757 estados/eV TaC y 1.318 estados/eV para MoC).

## CONCLUSIONES

- El valor de la constante de acoplamiento electrón - fonón ( $\lambda$ ) se mantiene esencialmente constante ( $\approx 0.6$ ).
- Por lo anterior, la temperatura de transición en nuestros carburos superconductores está directamente relacionada con  $N(E_F)$  más que a una contribución fonónica, es decir tienen un comportamiento tipo BCS.



# *Apéndices*

## A-1.

*Fichas cristalográficas.*

Se muestran a continuación las fichas de identificación ICSD (de estructura cristalina), de los carburos en los compuestos utilizados en este trabajo de tesis:

General								
<b>Origin</b>	ICSD-44355							
<b>Name</b>	Niobium Carbide (1/1)							
<b>Formula</b>	Nb C							
Bibliographic data								
<b>Author(s)</b>	Storms, E.K.;Krikorian, N.H.							
<b>Publication title</b>	The variation of lattice parameter with carbon content of niobium carbide							
Phase data								
<b>Space-group</b>	F m -3 m (225) - cubic							
<b>Cell</b>	a=4.4704 Å V=89.34 Å <sup>3</sup> Z=4							
Atomic parameters								
Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å <sup>2</sup> ]
Nb1	4	4a	m-3m		0	0	0	
C1	-4	4b	m-3m		1/2	1/2	1/2	

Figura A-1. 1. Ficha de identificación ICSD para Carburo de Niobio.

APÉNDICES

General								
<b>Origin</b>	ICSD-26956							
<b>Name</b>	Tantalum(IV) Carbide							
<b>Formula</b>	Ta C							
Bibliographic data								
<b>Author(s)</b>	Becker, K.;Ebert, F.							
<b>Publication title</b>	Die Kristallstrukturen einiger binärer Carbide und Nitride.							
Phase data								
<b>Space-group</b>	F m -3 m (225) - cubic							
<b>Cell</b>	a=4.4900 Å V=90.52 Å <sup>3</sup> Z=4							
Atomic parameters								
Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å <sup>2</sup> ]
Ta1	4	4a	m-3m		0	0	0	
C1	-4	4b	m-3m		1/2	1/2	1/2	

Figura A-1. 2. Ficha de identificación ICSD para Carburo de Tántalo.

General								
<b>Origin</b>	ICSD-1546							
<b>Name</b>	Titanium Carbide (1/1)							
<b>Formula</b>	Ti C							
Bibliographic data								
<b>Author(s)</b>	Christensen, A.N.							
<b>Publication title</b>	The temperature factor parameters of some transition metal carbides and nitrides by single crystal X-ray and neutron diffraction							
Phase data								
<b>Space-group</b>	F m -3 m (225) - cubic							
<b>Cell</b>	a=4.328(2) Å V=81.07(6) Å <sup>3</sup> Z=4							
Atomic parameters								
Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å <sup>2</sup> ]
Ti1	0	4a	m-3m		0	0	0	
C1	0	4b	m-3m		1/2	1/2	1/2	

Figura A-1. 3. Ficha de identificación ICSD para Carburo de Titanio.

APÉNDICES

General								
<b>Origin</b>	ICSD-77738							
<b>Name</b>	Tungsten Carbide (1/0.98)							
<b>Formula</b>	W C0.98							
Bibliographic data								
<b>Author(s)</b>	Plitschke, W.;Hermann, H.;Mattern, N.							
<b>Publication title</b>	The influence of surface roughness on diffracted X-ray intensities in Bragg-Brentano geometry and its effect on the structure determination by means of Rietveld analysis							
Phase data								
<b>Space-group</b>	P -6 m 2 (187) - hexagonal							
<b>Cell</b>	a=2.9062 Å c=2.8377 Å							
	c/a=0.9764							
	V=20.76 Å <sup>3</sup> Z=1							
Atomic parameters								
Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å <sup>2</sup> ]
W1	3.9	1a	-6m2		0	0	0	
C1	-4	1d	-6m2	0.975	1/3	2/3	1/2	

Figura A-1. 4. Ficha de identificación ICSD para Carburo de Tungsteno.

General								
<b>Origin</b>	ICSD-77157							
<b>Name</b>	Molybdenum Carbide (1/1)							
<b>Formula</b>	Mo C							
Bibliographic data								
<b>Author(s)</b>	Matsumoto, O.;Yaguchi, Y.;Shiota, Y.;Kanzaki, Y.							
<b>Publication title</b>	Formation of cubic solid solutions in the Mo-Nb-C and Mo-Ta-C systems by the carbonization of oxides in the plasma arc							
Phase data								
<b>Space-group</b>	F m -3 m (225) - cubic							
<b>Cell</b>	a=4.2730 Å							
	V=78.02 Å <sup>3</sup> Z=4							
Atomic parameters								
Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å <sup>2</sup> ]
Mo1	4	4a	m-3m		0	0	0	
C1	-4	4b	m-3m		1/2	1/2	1/2	

Figura A-1. 5. Ficha de identificación ICSD para Carburo de Niobio, cúbico.

APÉNDICES

General								
Origin	ICSD-44987							
Name	Molybdenum Carbide (1/1) - Eta, Ht							
Formula	Mo C							
Bibliographic data								
Author(s)	Nowotny, H.;Parthe, E.;Kieffer, R.;Benesovsky, F.							
Publication title	Das Dreistoffsystem: Molybdaen-Silizium-Kohlenstoff							
Phase data								
Space-group	P 63/m m c (194) - hexagonal							
Cell	a=3.0100 Å c=14.6100 Å							
	c/a=4.8538							
	V=114.63 Å <sup>3</sup> Z=6							
Atomic parameters								
Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å <sup>2</sup> ]
Mo1	4	2b	-6m2		0	0	1/4	
Mo2	4	4f	3m.		1/3	2/3	0.08300	
C1	-4	2a	-3m.		0	0	0	
C2	-4	4f	3m.		1/3	2/3	2/3	

Figura A-1. 6. Ficha de identificación ICSD para Carburo de Niobio, hexagonal.

## A-2.

### *Cálculo de densidad de estados electrónicos*

Cálculos de primeros principios se llevaron a cabo para calcular la densidad de estados electrónicos (DOS), empleando el software de Cambridge Serial Total Energy con el código (CASTEP) y un pseudopotencial de onda plana. La funcional GGA-PW91 se utiliza con ondas planas definidas mediante 360 eV como energía de corte. Para el barrido de la zona de Brillouin en el cristal fue empleado una Monkhorst-Pack de  $9 \times 9 \times 8$  k. Las tolerancias de convergencia se establecieron de la siguiente manera:  $10^{-6}$  eV / átomo de la energía total, 0.002 eV/ Å para la fuerza máxima entre los átomos,  $10^{-4}$  Å para el desplazamiento máximo interatómica, y 0.003 para la amplitud de la deformación máxima. Se consideró que los carburos son estequiométricos.

En la figura A-2.1 se muestra la densidad de estados electrónicos de los carburos NbC, TaC, TiC, WC y MoC. Una característica de los espectros es que se observa un máximo cerca de 0.0 eV para los casos de los MT Nb *4d*, Ta *5d*, Mo *4d* y W *5d*, y un mínimo para Ti *3d*.

Haciendo un análisis de la densidad de estados electrónicos, se observa que los orbitales de C  $2p$ , C  $2s$  y Ti  $3d$ , Nb  $4d$ , Mo  $4d$ , Ta  $5d$  y W  $5d$  contribuyen al nivel de Fermi (figura A-2.1). Las principales contribuciones de los elementos de transición corresponden a los estados  $d$ . Recordemos que los electrones de valencia de los elementos de transición son  $3d$  para el Ti,  $4d$  para el Nb y Mo, y  $5d$  para el Ta y W ver capítulo 1. En la misma línea, la contribución de los estados de carbono al nivel de Fermi son los estados  $2s$  y  $2p$ , siendo la principal contribución los estados  $2p$  de carbono (mayor intensidad).

En todos los carburos se observan dos traslapes de orbitales de MT ( $3d$ ,  $4d$ ,  $5d$ ) y C $2p$  lo cual da origen a una hibridación, es decir exhibe un carácter covalente. Entre  $-8.0$  y  $0.0$  eV se da un enlace covalente fuerte, mientras que entre  $-9.0$  y  $-14.0$  eV existe un enlace covalente más débil. Un caso similar se observa entre los orbitales C $2s$  con los orbitales MT ( $3d$ ,  $4d$ ,  $5d$ ).

Tomando el NbC, de acuerdo a los cálculos de primeros principios la densidad de estados al nivel de Fermi es  $0.832$  estados/eV, donde la contribución del niobio (Nb $4d$ ) es  $\sim 47$  %, mientras que la del carbono (C $2p$ ) es  $14$  %. Es decir en estos carburos dominan los orbitales de los MT al nivel de Fermi.

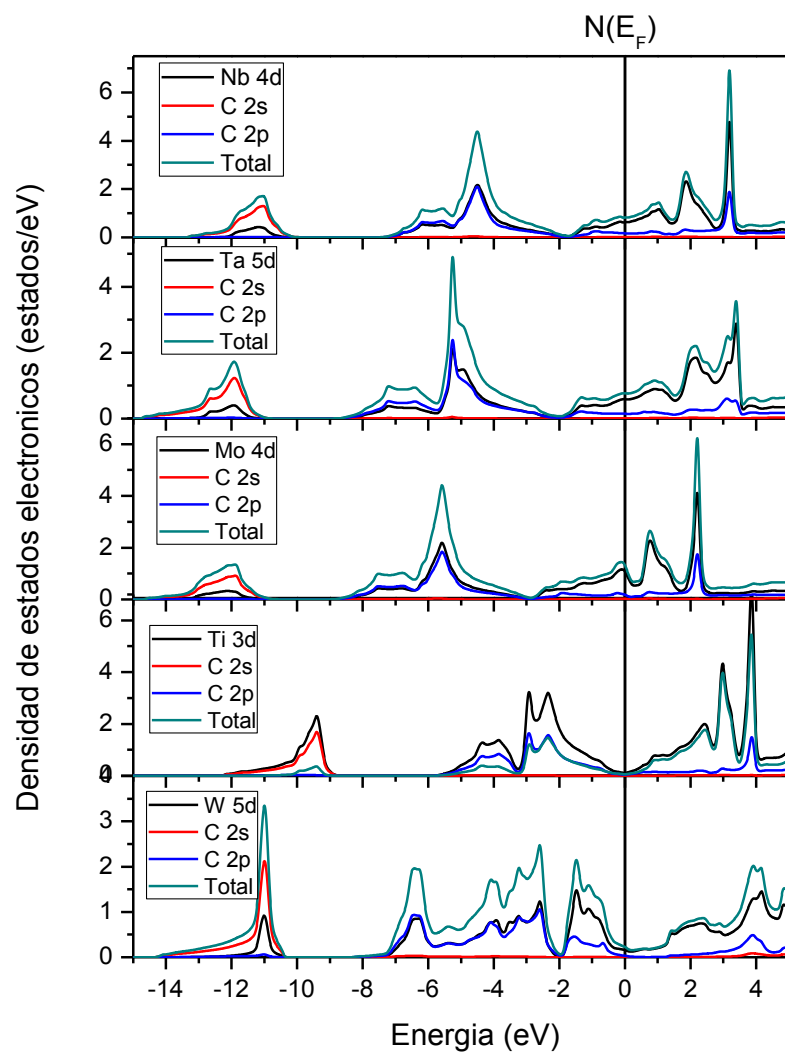


Figura A-2. 1. Se muestra la contribución a la densidad de estados electrónicos para NbC, TaC, MoC, TiC y WC.



# Bibliografía

- [1] H. O. Pierson, Handbook of Refractory Carbides and Nitrides, William Andrew Publishing, 1996.
- [2] Yukinobu Kuumashiro, Marcel Dekker, Electric Refractory Materials, Yokohama, Japan: Inc. Hodogaya-ku, 2000.
- [3] L. A. Rivera, Tesis: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA SUPERCONDUCTOR Nb<sub>1-x</sub>MoxC, con x= 0,00, 0,25, 0,50, 0,75 y 1,00, México, D.F., 2014.
- [4] R. J. y. V. P. S. Awana, «Vacuum Encapsulated Synthesis of 11.5 K NbC Superconductor,» *J Supercond Nov Magn*, nº 25, pp. 1421-1425, 2012.
- [5] E. Gordo, F. García-Carcedo, y J. M. Torralba, *Revista de Metalurgia*, vol. 34, pp. 395-399, 1998.
- [6] V. S. Panov y G. A. Meerson, *Poroshkovaya Metallurgiya*, nº 5, pp. 43-56, 1968.
- [7] George F. Hardy & John K. Hulm, *Phys. Rev.*, vol. 93, nº 5, pp. 1004-1016, 1954.
- [8] O. I. Shlishova and I. A. Sheherbak, «Preparation of TiC-WC and NbC-WC Solid Solutions and Study of their Superconductivity,» 1967.
- [9] A. L. Giorgi, E. G. Szlarz, E. K. Storm, Allen L. Bowman, y B. T. Mathias., *Phys. Rev.*, vol. 125, nº 3, pp. 837-838, 1962.
- [10] R. H. Willens, E. Buehler y B. T. y Matthias, «Superconductivity of the Transition Metals Carbides,» *Phys. Rev.*, vol. 159, nº 2, pp. 327-330, 1967.
- [11] H. K. Onnes., «Investigations into the properties of substances at low temperatures, which have led, amongst other things, to the preparation of liquid helium: Nobel Lectures,» 11 Diciembre 1913. [En línea]. Available: [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1913/onnes-lecture.pdf](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1913/onnes-lecture.pdf). [Último acceso: 2014].
- [12] S. W. Van Sciever, Helium Cryogenics, Springer, 2012.
- [13] C. Poole Jr., H. Farach, R. Creswick y R. Prozorov, Superconductivity, Academic Press, 2007.
- [14] Gladys Abdel Rahim Grazón, Jairo Arbey Rodriguez, *Revista Colombiana de Física*, vol. 45, nº 2, 2013.
- [15] M. Rajagopalan, *J. Appl. Phys.*, vol. 33, nº 1847, 1994.
- [16] H. X. Geng, G. C. Che, W. Huang, S. L. Jia, H. Chen y Z. X. Zhao, «Structural, morphological, C content and Tc changes of NbC superconductor prepared by NbC powder and Carbon-nanotubes,» *Superconductor Science and technology*, vol. 20, pp. 211-215, 2007.
- [17] H. R. Zeller, «Effect of Lattice Inestabilities on Superconducting and Other Properties in TaC,» *Phys. Rev. B*, vol. 5, nº 51, 1972.
- [18] A. Srivastava y C. Bhoopendra Dhar Diwan, *J. phys.*, vol. 90, nº 331, 2012.
- [19] Y. Li, Y. Gao, T. Mina, Z. Fan, S. Ma y L. Xu, *Journal of alloys and Compounds*, vol. 502, 2010.
- [20] V. Krasnenko y M. G. Brik, *Solid State Sciences*, vol. 14, 2012.
- [21] H. Li, L. Zhang, Q. Zeng, K. Guan, K. Li, H. Ren, S. Liu y L. Cheng, «Structural, elastic and electronic properties of transition metal carbides TMC (TM = Ti, Zr, Hf and Ta) from first-

## BIBLIOGRAFÍA

- principles calculations,» *Solid State Communications*, nº 151 , p. 602–606, 2011.
- [22] F. Viñes y C. Sousa, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 122, nº 174709, 2005.
- [23] C. P. Poole Jr., *Handbook of Superconductivity*, USA: Academic Press, 2000.
- [24] J. Bardeen, L. N. Cooper & J. R. Shrieffer, «Theory of Superconductivity,» *Phys. Rev.*, vol. 108, No. 5, pp. 1175-1204, 1957.
- [25] J. Bardeen, L. N. Cooper & J. R. Shrieffer, «Microscopy theory of Superconductivity,» *Phys. Rev.*, vol. 106, No. 1, pp. 162-164, 1957.
- [26] A. C. Rose-Innes y E. H. Rhoderick, *Introduction to superconductivity*, Oxford: Pergamon Press. International Series in Solid State Physics, 1978.
- [27] R. G. Ma. Luisa, «Introducción al Método de Rietveld-C.I.E.-UNAM,» septiembre 2007. [En línea]. Available: [http://xml.cie.unam.mx/xml/ms/Doctos/Manual\\_RietveldML1.pdf](http://xml.cie.unam.mx/xml/ms/Doctos/Manual_RietveldML1.pdf). [Último acceso: Noviembre 2014].
- [28] Molly Wells, Milton Pickus, Kurt Kennedy, and Victor Zackay, «Superconductivity of solid solution of TaC and NbC,» *Phy. Rev. Lett.*, vol. 12, nº 19, 1964.
- [29] J. Noffsinger, F. Giustino, S. G. Louie y & M. L. Cohen, «First-principles study of superconductivity and Fermi-surface nesting in ultrahard transition metal carbide.,» *Phys. Rev. B*, vol. 77, nº 18050, 2008.
- [30] [En línea]. Available: <http://www.webelements.com/carbon/>. [Último acceso: 22 Agosto 2014].
- [31] K. Fossheim, *Superconductivity: Discoveries and Discoverers. Ten Physics Nobel Laureates Tell Their Story.*, Springer, 2013.
- [32] Alario, Miguel A. y Vicent, José L., *Superconductividad*, Madrid, España: Ed. EDUMA, 1991.
- [33] [En línea]. Available: <http://www.webelements.com/niobium/>. [Último acceso: Mayo 2014].
- [34] [En línea]. Available: <http://www.webelements.com/titanium/>. [Último acceso: Mayo 2014].
- [35] [En línea]. Available: <http://www.webelements.com/tungsten/>. [Último acceso: Mayo 2014].
- [36] [En línea]. Available: <http://www.webelements.com/tantalum/>. [Último acceso: Mayo 2014].
- [37] J. William D. Callister, *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales.*, Reverté, S. A., 2002.