



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES.

“SÍNTESIS, ESTRUCTURA CRISTALINA Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS DEL SISTEMA SUPERCONDUCTOR $Mo_{2(1-x)}W_{2x}B$ ”

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES.**

**PRESENTA:
SÁNCHEZ SÁNCHEZ KARLA LORENA**

**TUTOR PRINCIPAL:
DR. MARTIN ROMERO MARTINEZ.
FACULTAD DE CIENCIAS UNAM.**

**MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR.
DR. RAÚL ESCAMILLA GUERRERO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES.
DR. FRANCISCO MORALES LEAL.
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES.**

CIUDAD DE MÉXICO, ENERO DEL 2017.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

A mi esposo y a mi hijos...

Dedicatoria.

Quiero dedicar esta tesis a mi esposo, gracias por ser mi compañero de vida, por impulsarme a realizar este proyecto, por todo su apoyo, comprensión, paciencia y amor, durante la maestría.

A mi hijo Daniel que, siendo tan pequeño, me brindó esas risas que me dieron soporte para continuar en este camino, y a mi nena, que al saber de su llegada me llenó de motivación para concluir esta etapa.

A mi madre, por siempre estar pendiente de mi familia, y apoyarme en los momentos más complejos.

A la Dr. Rebeca Sosa Fonseca por todos sus consejos que siempre me brinda, apoyo, por su amistad incondicional, y por apoyarme en todo momento; siendo un ejemplo seguir.

Al Dr. José Luis del Río Correa por sus enseñanzas en todos los sentidos y por apoyarme siempre.

Gracias a todos.

Agradecimientos.

Al Dr. Martín Romero Martínez por su paciencia, asesorías y apoyo durante mi estancia.

Al Dr. Raúl Escamilla, por recibirme en su laboratorio al inicio de la maestría y por todos los consejos que me brindó durante el posgrado.

Al Dr. Francisco Morales Leal por ser miembro del comité, por sus observaciones al trabajo presentado y consejos para mi formación.

Al Dr. Federico González García por sus asesorías para el uso del equipo Bruker D8. Al laboratorio de Rayos X (T-128) de la UAM-I para mediciones de DRX.

A la M. en C. Adriana Tejeda Cruz por sus asesorías en DRX.

Al Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre por la ayuda brindada en la realización de las mediciones de magnetización vs temperatura de las muestras.

Al Programa de Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, por sus atenciones brindadas durante mi estancia en el posgrado

A mis compañeros del posgrado con quien conviví a lo largo de la estancia en la maestría.

A CONACYT por la beca recibida para la realización de la misma.

A Proyecto PAPIIT IN106116/27

INDICE

1. Introducción.....	7
1.1 Motivación.....	7
1.2 Características de los elementos Molibdeno y Tungsteno.....	8
1.2.1 Molibdeno.....	8
1.2.2 Tungsteno.....	9
1.3 Sistema Boro-Molibdeno.....	10
1.4 Sistema Boro-Tungsteno.....	13
1.5 Investigaciones realizadas con Mo ₂ B y W ₂ B.....	14
2. Superconductividad.....	15
2.1 ¿Qué es un superconductor?.....	15
2.2 Experimentos que definen la superconductividad.....	19
2.3 Clasificación de los superconductores.....	20
2.4 Teoría BCS.....	23
2.5 Resultados importantes de la Teoría BCS.....	24
2.6 Teoría de Eliashberg.....	26
2.7 Propiedades Magnéticas.....	29
2.7.1 Susceptibilidad magnética.....	29
2.7.2 Susceptibilidad magnética de los superconductores.....	30
2.7.3 Permeabilidad magnética.....	30
2.8 Constantes elásticas.....	31
2.9 Densidad de estados electrónicos.....	34
3 Metodología y Desarrollo experimental del Sistema Mo_{2(1-x)}W_{2x}B.....	36
3.1 Síntesis en Horno de Arco.....	36
3.1.1 Funcionamiento del Horno de Arco.....	38
3.2 Difracción de Rayos X en polvos.....	39
3.3 Mediciones de magnetización.....	42
3.4 Refinamiento de Rietveld.....	44
3.4.1 Cálculo de la intensidad de los picos de difracción de rayos X.....	46
3.4.2 Cálculo del factor de estructura.....	47

3.4.3 Funciones para modelar el perfil de un pico de difracción.....	48
3.4.4 Modelado de fondo de un patrón de difracción.....	49
3.4.5 Criterio de ajuste para el refinamiento.....	49
3.5 Constantes elásticas.....	52
3.6 Densidad de estados electrónicos.....	53
3.7 Temperatura de Debye.....	54

4. Resultados y Discusión.....56

4.1. Difracción de rayos X.....	56
4.2 Refinamiento de Rietveld.....	59
4.3 Propiedades magnéticas.....	68
4.4 Propiedades mecánicas y electrónicas.....	73
4.5 Densidad de Estados Electrónicos.....	75

Conclusiones.....80

Apéndice.....82

1. Teoría de la Densidad funcional.....	82
2. Aproximaciones de Voigt y Reuss.....	85
Bibliografía	87

1. Introducción.

1.1 Motivación.

A partir del descubrimiento del compuesto intermetálico MgB_2 como material superconductor con $T_c = 39 \text{ K}$ [1], se han realizado una gran cantidad de estudios relacionados con su síntesis y caracterización, tanto en su estructura cristalina como en propiedades magnéticas y electrónicas [2-7], todo esto con el fin de explicar cuál es el mecanismo del carácter superconductor en este compuesto. La estructura cristalina del MgB_2 es semejante a la estructura del AlB_2 , hexagonal con grupo espacial $P6/mmm$ como lo muestra la figura 1.1.

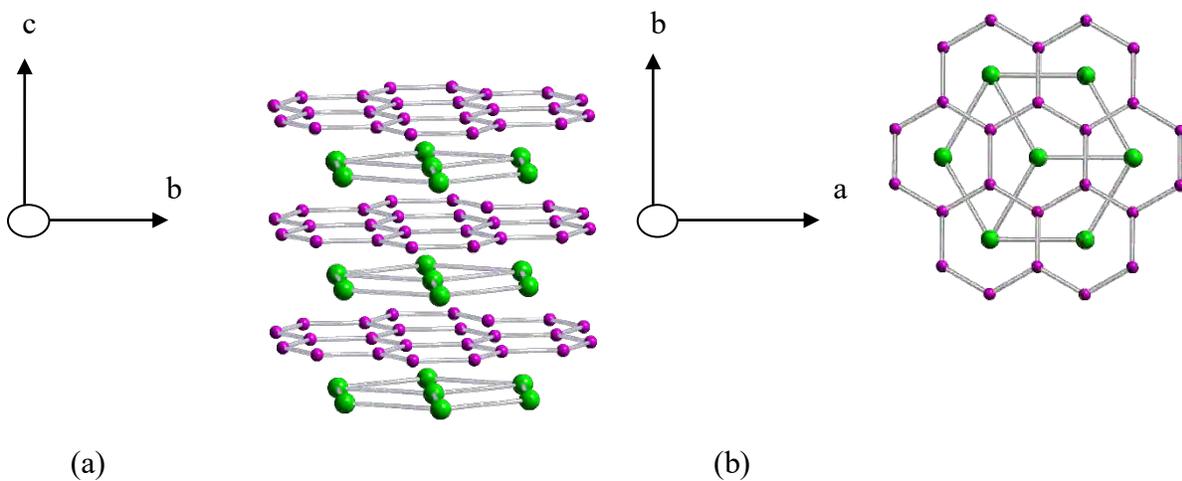


Figura 1.1 Estructura tipo AlB_2 (S. G. $P6/mmm$). [1] En la figura (a) el plano (bc) contiene capas de empaquetamiento compacto de magnesio separadas por capas de boro tipo grafito. En la figura (b) en el plano (ab) se aprecia una capa de boro tipo grafito y una capa compacta de magnesio.

A partir del año 1950, se estudiaron los compuestos tipo MeB_2 ($\text{Me} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Y}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Hf}, \text{y Ta}$) [8-10], sin embargo, a partir del descubrimiento del superconductor MgB_2 surgió un nuevo interés

por estudiar los materiales basados en boro, carbono y nitrógeno tanto a presión atmosférica como a alta presión.

En este trabajo de investigación se propone estudiar los efectos que tiene la sustitución de molibdeno por tungsteno sobre la estructura cristalina y las propiedades magnéticas del compuesto superconductor $\text{Mo}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{B}$. Se propone estudiar los cambios estructurales que induce la sustitución de átomos de molibdeno por tungsteno, a través de los cambios en los parámetros de red, distancia entre iones y ángulos de enlace. Por otra parte, a través de estudios de magnetización en función de la temperatura se determinarán los valores de T_c en función del contenido de tungsteno, sin olvidar que el molibdeno y el tungsteno son superconductores con temperaturas críticas de aproximadamente 1 K, al doparlos con boro aumentan su temperatura crítica, a un valor de 3.18K en el caso del W_2B y 5.8K para el Mo_2B reportados por Engelhardt [11]. Finalmente, los valores de T_c se correlacionarán con los cambios estructurales ya mencionados anteriormente.

1.2 Características de los elementos Molibdeno y Tungsteno

1.2.1 Molibdeno

Es un elemento altamente refractario en abundancia en materiales ferrosos (materiales que en su composición principalmente contienen hierro), por el contrario, los no ferrosos (los más importantes son cobre, zinc, plomo, estaño, aluminio, níquel y magnesio), se distinguen por ser resistentes a la corrosión (deterioro del material) y proporcionan, en general, dureza mecánica. En su estado puro se utiliza para construir piezas que resisten temperaturas muy elevadas, para fabricar tubos de vacío y componentes electrónicos [12]

Se ha descubierto que el molibdeno puro se convierte en superconductor a 1 K [13]. Hasta ahora los elementos de transición superconductores han sido separados en distintos grupos a la derecha y la izquierda de la columna VI de la tabla periódica. Anteriormente se había estado trabajando para poder encontrar la superconductividad del molibdeno pero no se lograba concretar por la presencia de una o más impurezas.

1.2.2 Tungsteno.

Es un elemento muy denso, duro y tiene el punto de fusión más alto de todos los elementos químicos: 3422 °C [14]. En 1908, el inventor estadounidense William D. Coolidge finalmente descubrió cómo hacer cables de tungsteno [14] que resultaron ser ideales para hacer filamentos duros, durables y resistentes a altas temperaturas debido a su punto de fusión; además brillan sin derretirse. Además, es parte de la soldadura que se emplea en la construcción de barcos, aviones y puentes. Fue su densidad lo que le dio su nombre del sueco *tung sten*, piedra pesada. Así lo llamó el mineralogista sueco Axel Fredrik Cronstedt, descubridor del níquel, en su libro "Ensayos de Mineralogía" de 1758. [14]

1.3 Sistema Boro- Molibdeno.

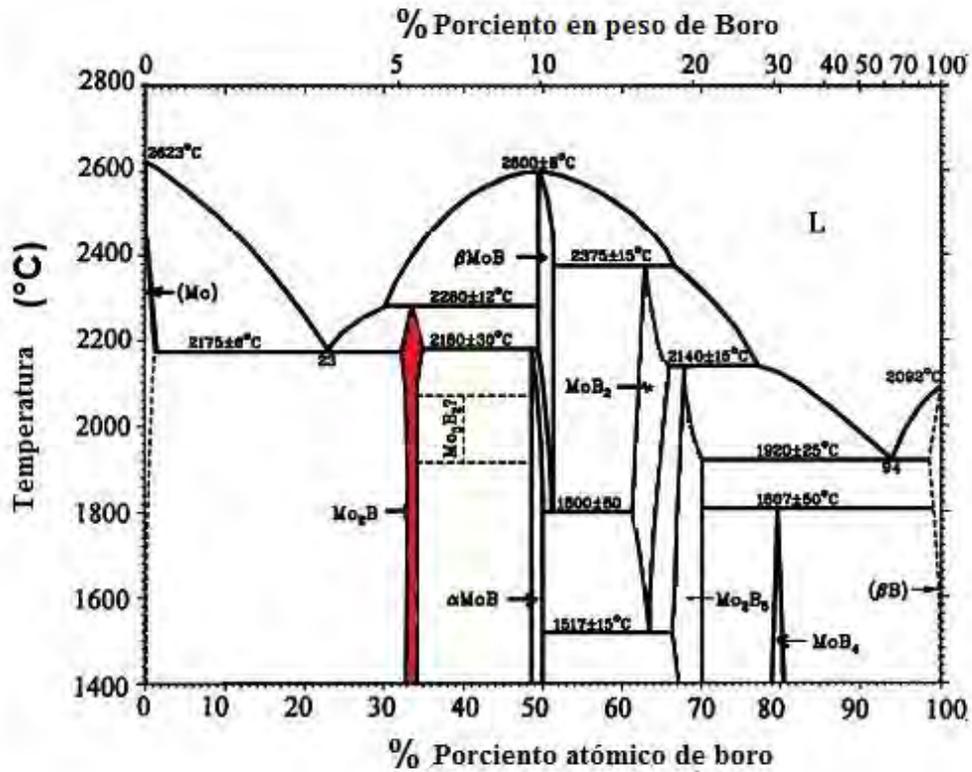


Figura 1.2 Diagrama de fases del Molibdeno-Boro [15]

Los boruros con molibdeno conocidos están enlistados en la tabla 1.1 con el intervalo de composición y tipo de estructura. La fase Mo_3B_2 es de las más cuestionables en el sistema (dentro del diagrama Mo-B, se señala con signo de interrogación) y el intervalo de estabilidad se indica con líneas de trazos, ya que es muy inestable a temperatura y presión ambiente. A pesar de que se reportó, no hay mucha información en la literatura excepto los cálculos teóricos sobre esta fase. [15]

En el sistema binario molibdeno boro, existen dos boruros de molibdeno 1:1. Por un lado el β -MoB, que tiene una estructura cristalina ortorrómbica; es posible obtener esta fase a una temperatura de 1800 °C hasta 2600 °C y la fase α -MoB que tiene una estructura cristalina tetragonal; esta fase se obtiene a una temperatura menor, esto es de 1400 °C hasta 2180 °C, como se ve en la figura 1.2. En la tabla 1.1 mostrada a continuación, se reporta que además de las temperaturas para obtener ambas fases; se muestra el porcentaje de boro necesario para obtener dichas fases. Se observa que para formar la fase β -MoB se requiere un porcentaje ligeramente mayor comparado al que se necesita para la fase α -MoB. (Véase la tabla). [15]

Tabla 1.1 Cantidad de Boro de las fases en el diagrama binario Molibdeno-Boro.

Fase	Cantidad (%) en B	Grupo Espacial	Tipo de Estructura
Mo₂B	32 a 35	I4/mcm	Al ₂ Cu
Mo₃B₂	40	P4/mbm	U ₃ Si ₂
α- MoB	48.5 a 50	I4 ₁ /amd	MoB
β-MoB	49 a 51.5	Cmcm	CrB
MoB₂	61 a 66	P6/mmm	AlB ₂
Mo₂B₄	66.5 a 70	R-3m	CaSi ₂
MoB₄	70 a 80.5	P6 ₃ /mmc	-----

Para lo fines de este trabajo, el compuesto que se sintetizó fue el Mo_2B . De las fases existentes en el diagrama Boro-Molibdeno sólo son superconductoras las fases $\beta\text{-MoB}$ y Mo_2B , con $T_c=2.4\text{ K}$ y 5.85 K respectivamente.[15]

El Mo_2B se sintetizó por primera vez por Kiessling en 1947 [16] en donde se reportó que es una estructura cristalina con simetría tetragonal (grupo espacial $I4/mcm$). Posteriormente, Havinga et al. [17] en 1972 confirma la estructura. Por otro lado, Cai et al [18] y Engelhardt [11] reportan una temperatura crítica superconductora de 5.86 K para el Mo_2B .

En estudios realizados recientemente por R. Escamilla et al. [19] reportan estudios de la estructura, propiedades elásticas, vibracionales y electrónicas del compuesto Mo_2B a diferentes presiones, en donde mostró por medio de cálculos fonónicos que este grupo es dinámicamente inestable a temperatura y presión atmosférica, cosa contraria a lo que sucede con los compuestos del grupo $I4/m$ [19].

Por otro lado Mathias y Hulm reportaron un valor menor al anterior de 4.74 K , sin embargo el compuesto se encuentra citado como superconductor con $T_c= 5.1\text{ K}$ en la referencia [20].

1.4 Sistema Boro-Tungsteno.

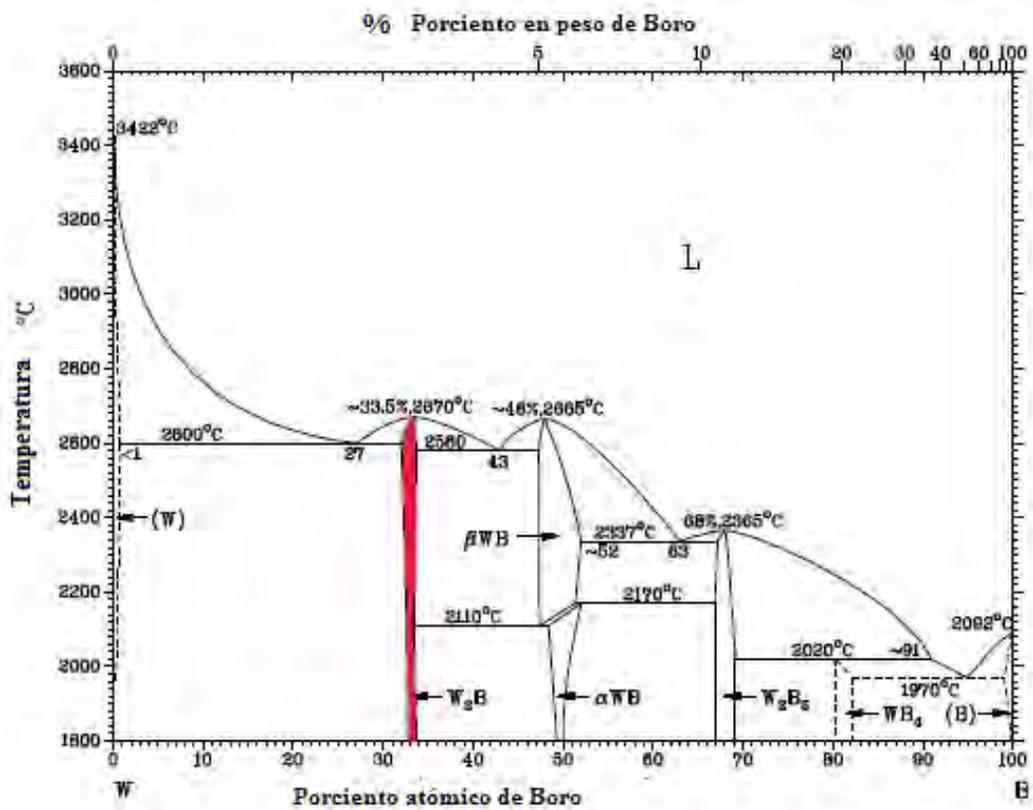


Figura 1.5. Diagrama de fases de W-B. [15]

La figura 1.5 muestra el diagrama de fases del W-B. En la tabla 1.2, se presentan los porcentajes en cantidad de boro para todas las posibles fases de W-B.

Tabla 1.2. Cantidad de Boro de las fases del diagrama Boro-Tungsteno.

Fase	Cantidad (%) en B	Grupo Espacial	Tipo de Estructura
W ₂ B	33 a 34	I4/mcm	Al ₂ Cu
α W-B	47.5 a 51.5	I4/amd	MoB

β W-B	48 a 52	Cmcm	CrB
W_2B_4 *	67.5 a 70.5	$P6_3/mmc$	WB_2
WB_4	80 a 82.5	$P6_3/mmc$	-----

* W_2B_4 fue conocida como W_2B_5 previamente

En este diagrama de fases, en similitud al de Mo-B, se tiene la fase llamada α -WB, reportada por Kiessling en 1947 [21], con una estructura cristalina tetragonal dentro del grupo espacial I41/amd. El análisis de la estructura cristalina se llevó a cabo por Difracción de Rayos X. La segunda fase β -WB fue sintetizada por primera vez en 1952 por Post y Glaser [22], la cual tiene estructura cristalina ortorrómbica y grupo espacial Cmcm; de igual manera el análisis de la estructura cristalina se llevó a cabo por DRX. En la figura se observa que la temperatura necesaria para obtener la fase β -WB es mayor que para α -WB. Ambas fases del diagrama de fases del sistema WB son superconductoras por debajo de 1.8 K. [15].

1.5 Investigaciones realizadas con Mo_2B y W_2B .

Ambos compuestos cristalizan en la estructura tetragonal centrada en el cuerpo (bcc) del tipo de $CuAl_2$; con parámetros de red similares: $a = 5.543 \text{ \AA}$, $c = 4.735 \text{ \AA}$ y $a = 5.564 \text{ \AA}$, $c = 4.740 \text{ \AA}$ en Mo_2B y W_2B respectivamente. La principal diferencia metalúrgica entre estos dos compuestos es que W_2B funde congruentemente¹ en 2800 °C, mientras que el Mo_2B se descompone peritéticamente² en 2000 °C [11]. En estos compuestos Engelhardt, obtuvo experimentalmente la temperatura crítica superconductoras $T_c = 3.18K$ y $T_c = 5.86K$ para W_2B y Mo_2B , respectivamente [11].

¹Congruentemente. El compuesto funde a una temperatura determinada para dar un líquido de la misma composición.

² Peritéticamente. Coexistencia de 3 fases pero no es un mínimo como en el eutéctico.

2. Superconductividad.

1.1 ¿Qué es un superconductor?

Si enfriamos algunos metales o aleaciones, por debajo de una cierta temperatura—denominada T_c (temperatura crítica), podemos observar la desaparición de la resistividad eléctrica. Este fenómeno sorprendente conocido como superconductividad fue observado por primera vez por holandés Kamerlingh Onnes y reportado como muestra la figura 2.2 en 1911. [23]

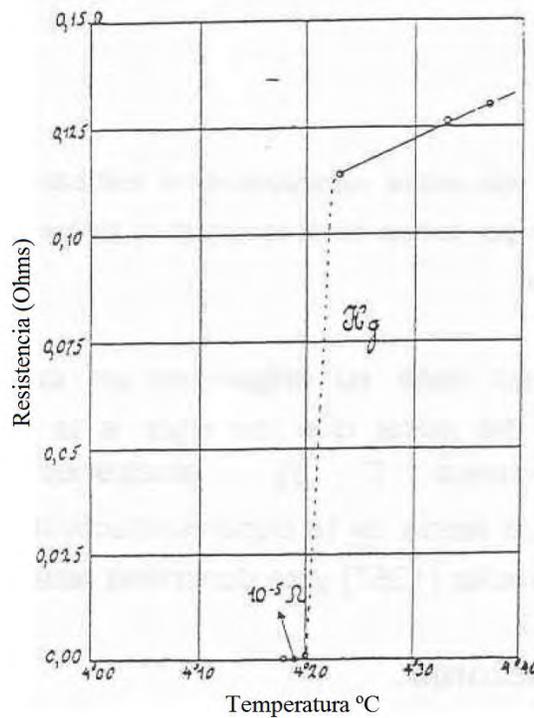


Figura 2.2. Resistencia (en Ω) de una muestra de Hg en función de la temperatura (en K). Esta es la gráfica de Kamerlingh Onnes que marcó el descubrimiento de la superconductividad. [24]

La superconductividad se descubrió en los metales y puede ser explicado con los principios de la mecánica cuántica [25]. Años más tarde Meissner y Ochsenfeld mostraron que, si un superconductor es enfriado dentro de un campo magnético por debajo de su temperatura de transición, entonces las líneas del campo magnético son expulsadas del material. Por lo anterior podemos decir que sólo en estas condiciones el campo magnético en el interior del material es $B=0$. [24]

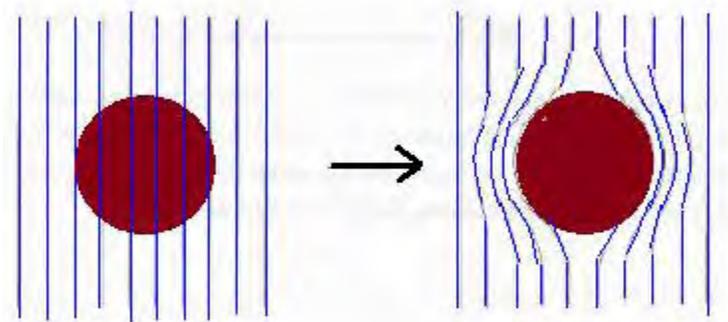


Figura 2.4. Efecto Meissner en una esfera superconductora enfriada en presencia de un campo magnético constante; al enfriarla por debajo de la temperatura de transición el flujo magnético es expulsado del interior de la esfera. [23]

Si el efecto Meissner es la expulsión del campo magnético del interior del superconductor al aplicar un campo magnético externo menor que H_c (si fuera mayor se rompería la superconductividad) se comporta como un diamagnético perfecto [26], en ecuaciones:

$$\vec{B}_{\text{int}} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = 0 \quad (1)$$

donde \vec{B}_{int} es el campo en interior del material, \vec{H} es el campo aplicado, \vec{M} la magnetización y μ_0 es la permeabilidad magnética. Por tanto:

$$\vec{M} = -\frac{\vec{H}}{\mu_0} \quad (2)$$

Sabemos que un superconductor se define por ser un material que pierde la resistividad eléctrica de manera abrupta a cierta temperatura, la cual se le llama temperatura crítica superconductor (Tc) que es característica del material. [27] Se pensó que un superconductor se comportaba como un conductor perfecto, hasta que se descubrió el efecto Meissner antes mencionado, de donde resulta que un conductor perfecto no es un superconductor necesariamente. Analicemos la física de un conductor perfecto y de un superconductor para poder entender mejor esta idea.

Un conductor perfecto se caracteriza por que su campo eléctrico interno desaparece, y su campo magnético \vec{B} es constante. ¿De dónde sale esta afirmación? Veamos:

Por un lado, tenemos la ley de Ohm y la ley de Faraday.

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (3)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (4)$$

Donde \vec{J} es la densidad de corriente eléctrica, σ es la conductividad que es característica de cada material y c la velocidad de la luz. El modelo de Drude muestra que la conductividad de los electrones en el interior de un metal, tomando la contribución de todos los electrones libres y sus velocidades, es proporcional al tiempo de relajación³ [28].

³Tiempo de relajación. Tiempo medio entre colisiones

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (5)$$

De donde n es el número de electrones siendo e , m su carga y masa del electrón respectivamente.

Un conductor perfecto se caracteriza por tener una conductividad infinita por lo que el tiempo de relajación también tiende a infinito.

Si suponemos que el superconductor se comporta como conductor perfecto entonces la conductividad es infinita y la corriente es finita, tenemos de la ley de Ohm que $E=0$, con este resultado y la ley de Faraday se obtiene que el campo magnético es constante. [27]

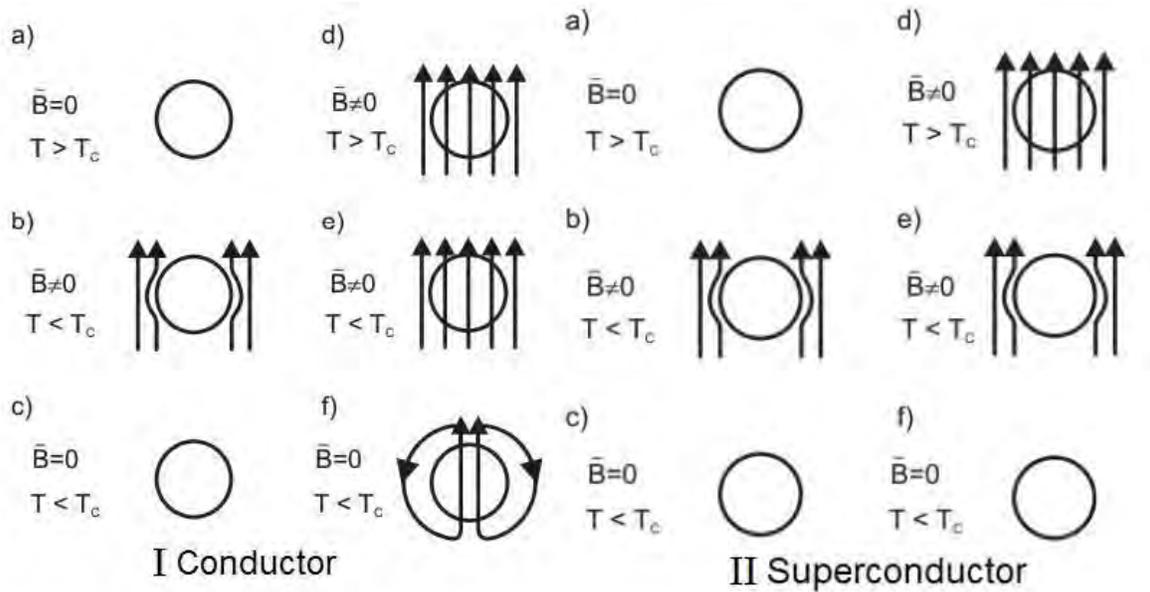


Figura 2.1. Comportamiento bajo la aplicación de un campo magnético I para un conductor perfecto y para un II superconductor.

Observando la primera figura 2.1 I podemos ver el comportamiento de un conductor perfecto en presencia de un campo magnético, donde podemos ver varias etapas, a) tenemos un metal a temperatura ambiente, b) enfriamos hasta una temperatura en la cual su resistencia se hace cero, sin campo magnético, aplicamos un campo magnético y observamos que no penetra en el metal, c)

finalmente el campo magnético se hace cero y vemos que el metal se comporta de la misma manera; d) en esta etapa tenemos el metal a temperatura ambiente pero sometido a un campo magnético que atraviesa el metal, e) ahora llevamos el metal a una temperatura donde su resistencia es cero, f) finalmente hacemos tender a cero el campo magnético aplicado y observamos que el campo magnético queda atrapado en el metal.

Para la figura 2.1 II tenemos un material superconductor donde, en las etapas a)-d) se comporta de la misma manera que un conductor perfecto, ahora, podemos observar que en f) cuando el campo magnético aplicado se hace cero observamos que el campo magnético no queda atrapado en el metal, a diferencia del caso del conductor. Entonces concluimos que un superconductor no se comporta como un conductor perfecto debido al descubrimiento del Efecto Meissner.

1.2 Experimentos que definen la superconductividad.

La superconductividad se presenta sistemas de carácter metálico, los cuales tienen estados ocupados dentro de la banda de conducción; es un fenómeno de transición de fases en el que el material pasa del estado normal al superconductor, de la siguiente manera: para $T > T_c$ al aplicar un campo H , la muestra tiene un campo magnético B y por tanto, se encuentra en el estado normal; por otro lado para $T < T_c$ al aplicar un campo H el campo magnético B del material se anula así, la muestra se encuentra en el estado superconductor. Se conocen dos experimentos que definen la superconductividad; el primero de ellos se conoce como la pérdida total de resistencia a una determinada temperatura T_c y el segundo es el efecto Meissner-Ochsenfeld que corresponde a la expulsión de campos magnéticos pequeños por debajo de T_c (temperatura crítica), estando en el estado superconductor [25]; es importante mencionar un tercer experimento cuya única

consecuencia es destruir la superconductividad; si tenemos una muestra superconductora y aplicamos un campo mayor al campo crítico H_c , la muestra recupera su resistencia eléctrica normal provocando la desaparición de la superconductividad. El valor del campo crítico es función de la temperatura como lo vemos en la figura 2.3 reportado para algunos elementos. [23]

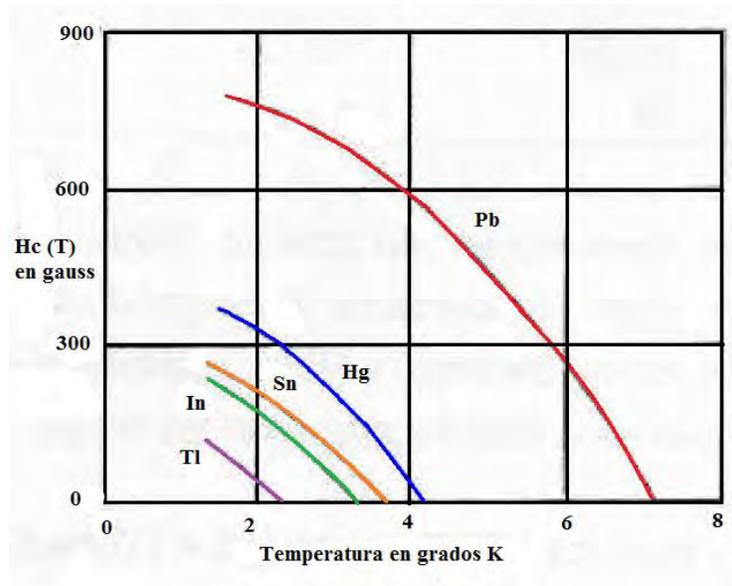


Figura 2.3. En esta figura podemos ver H_c como función de T para plomo, mercurio, estaño, indio y talio (en Gauss; 1 Gauss = 10^{-4} Tesla). [25]

1.3 Clasificación de los superconductores.

Podemos clasificar los superconductores dependiendo de cómo es la transición del estado superconductor al estado normal aplicando un campo magnético $H > H_c$. Existen dos tipos de superconductores: tipo I (a) y II (b) como lo muestra la figura 2.5.

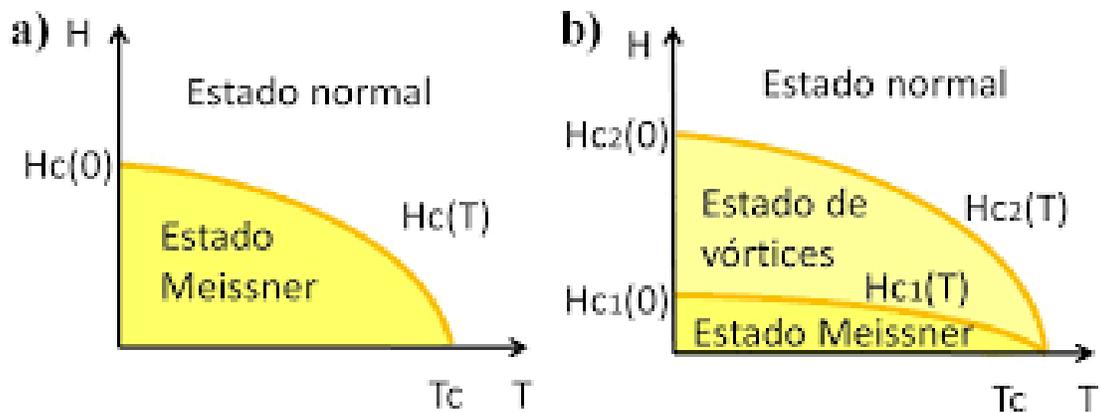


Figura 2.5. (a) Superconductores tipo I (b) Superconductores tipo II. [27] [24]

Desde el punto de vista del comportamiento magnético; de la figura 2.6 podemos observar que podemos caracterizar un material como superconductor tipo I (a) y tipo II (b).

Superconductor tipo I. En la figura 2.5 (a) Se graficó el campo aplicado en función de la temperatura, en el cual se observan dos estados, el estado superconductor que se presenta por debajo de la temperatura crítica, en donde el material superconductor se encuentra en el estado Meissner; por arriba de la temperatura crítica, el estado superconductor desaparece por tanto está en el estado normal; otra manera de explicarlo es que la magnetización en el estado superconductor es negativa, con un comportamiento lineal, cuando el campo aplicado es igual al campo crítico la magnetización es cero y se mantiene en este valor para valores de campo mayores al campo crítico, como lo muestra la gráfica 2.6 (a) tipo I

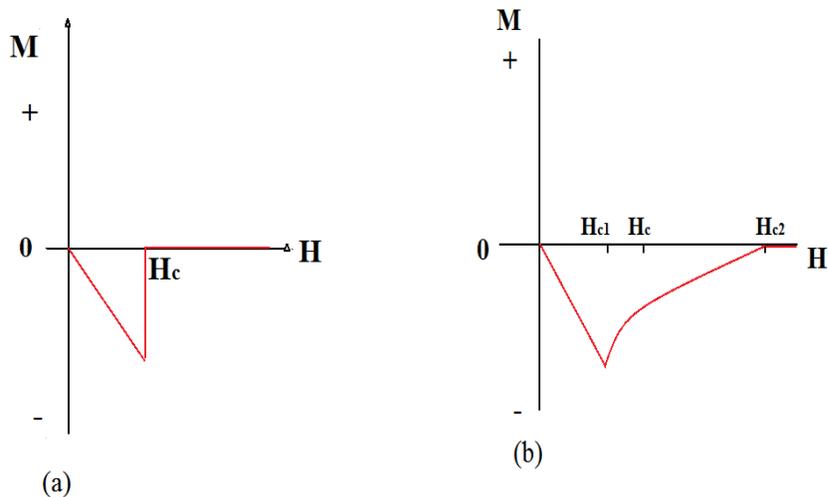


Figura 2.6 Magnetización del Superconductor tipo I (a) y II (b) respectivamente.

Superconductor tipo II. En la figura 2.5 (b) Tenemos una gráfica del campo aplicado en función de la temperatura en donde tenemos tres estados, el estado Meissner al igual que los superconductores tipo I se presenta por debajo de la temperatura crítica, en donde el campo H_{c1} es cero en la temperatura crítica; existe un segundo estado que es una mezcla del estado normal y el estado superconductor en donde en campo H_{c2} es cero en la temperatura crítica; para campos mayores a H_{c1} y H_{c2} el material se encuentra en estado normal. De la figura 2.6 (b) se observa que para campos magnéticos aplicados por debajo de H_{c1} el material se comporta exactamente igual que el tipo I, exhibiendo una magnetización negativa. Cuando el campo aplicado alcanza el H_{c1} el flujo del campo magnético empieza a penetrar en el superconductor y se comienza a destruir el estado superconductor y el valor de la magnetización que es negativo comienza a disminuir gradualmente; conforme aumenta el valor del campo el material comienza a tener algunas zonas donde el material se comporta de manera normal y otras superconductoras (estado mixto) esto es cuando $H_{c1} < H < H_{c2}$. Si el campo magnético aplicado es mayor que H_{c2} se transforma completamente al estado normal, es decir la magnetización es cero; dicho lo anterior, el estado normal y el estado

superconductor coexisten en campos magnéticos entre H_{c1} y H_{c2} ; para valores mayores a H_{c2} regresa al estado normal; es decir; se pierde la superconductividad.

1.4 Teoría BCS.

Fundamentalmente, el origen microscópico por lo que se da el fenómeno de la superconductividad está en los pares de electrones llamados pares de Cooper (esencialmente es la atracción de dos electrones colocados por encima de la superficie de Fermi), para poder explicar esta teoría es fundamental el principio de exclusión de Pauli el cual dice que dos fermiones no pueden estar en el mismo estado; un caso especial del principio de exclusión son dos electrones en un átomo los cuales no pueden tener los cuatro números cuánticos iguales; éstos son: n que describe el nivel energético, l nos muestra la forma del orbital, m nos da la orientación espacial y s el espín del electrón, por ejemplo en el orbital s (esto es $n=1, l=0, m=0$) sólo puede haber dos electrones, entonces sí este orbital tiene dos electrones, uno $\uparrow (+1/2)$ y el otro $\downarrow (-1/2)$, que son los posibles valores del número cuántico de espín, cumpliéndose de esta manera el principio de exclusión que propuso Pauli. A continuación, vamos a mencionar los conceptos importantes para poder describir los pares de Cooper. La teoría BCS fue introducida en 1957 por John Bardeen, Leon N Cooper y J Robert Schrieffer [27]. Fue reconocida en 1972 cuando fueron galardonados, obteniendo el premio Nobel; esencialmente es un problema de la mecánica cuántica “la física de los pares de Cooper”, que describe las interacciones de la red con los electrones (interacción electrón-fonón). El hamiltoniano de Fröhlich describe la interacción entre los electrones y fonones; que muestra la existencia de estados ligados con menor energía que los electrones libres.

La principal hipótesis de la teoría BCS es suponer que los electrones se atraen por medio del intercambio de fonones [27]. La interacción de electrones es pequeña; es importante mencionar que el comportamiento en el estado superconductor (por arriba de la superficie de Fermi); es completamente diferente al del estado normal (por debajo de la superficie de Fermi); esto es; en el estado superconductor los electrones se mueven por pares y en el estado normal están libres moviéndose de manera independiente. Cooper demostró que si dos electrones por arriba del nivel de Fermi se atraen, este estado ligado tendría menor energía que el nivel de Fermi, por lo que este par de electrones formarían el estado fundamental o "Par de Cooper", siendo la base de la superconductividad.

Bardeen, Cooper y Schrieffer propusieron un Hamiltoniano con una interacción atractiva entre electrones y encontraron que el estado base de dicho hamiltoniano corresponde a una superposición coherente de pares de electrones. El espectro de energías presenta una brecha entre el estado base y los estados excitados en donde el mínimo de esa brecha es la brecha superconductora.

1.5 Resultados importantes de la teoría BCS.

Un resultado importante de la teoría BCS es el comportamiento de la brecha en $T=0$ K como función de la temperatura de Debye. El hecho fundamental es que los electrones al momento de la transición forman pares de Cooper; la idea más importante de este hecho es que como consecuencia de la existencia de los pares se forma una brecha en el espectro electrónico cuyas características determinan el comportamiento termodinámico del superconductor. Así la ecuación para la brecha superconductora $\Delta(0)$:

$$\Delta(0) \approx 2\hbar\omega_D \exp\left[-\frac{1}{N(0)V}\right] \quad (6)$$

Donde, \hbar la constante de Dirac, $N(0)$ es la densidad de estados electrónicos en el nivel de Fermi a $T = 0$ K, V es la interacción electrón-electrón y ω_D es la frecuencia de Debye que es intrínseca del material. [29]

Como $V N(0)$ es una constante que depende del material, se conoce como constante de acoplamiento, que la teoría BCS considera acoplamiento débil; de la ecuación podemos ver que no es posible expandir en serie de potencias la función exponencial ya que tiene una singularidad en $V=0$, por lo que si $V \rightarrow +0$ sus derivadas se van a cero y por el contrario, si $V \rightarrow -0$ sus derivadas se van a infinito. [30]

Otro de los resultados importantes de la teoría BCS es la relación entre la T_c superconductor y la densidad de estados electrónicos para acoplamiento débil $N(0)V \ll 1$ se encuentra que:

$$T_c = 1.14\omega_D \exp\left[-\frac{1}{N(0)V}\right] \quad (7)$$

Utilizando la ecuación para la brecha y la temperatura crítica se obtiene otro de los resultados importantes de la teoría BCS.

La razón entre el valor de la brecha superconductor en el cero absoluto $\Delta(T = 0)$ y la temperatura crítica es:

$$\frac{2\Delta}{k_B T_c} = 3.53 \quad (8)$$

Esta constante permite determinar la intensidad del acoplamiento electrón-electrón;

$$\frac{2\Delta}{k_B T_c} = \begin{cases} \approx 3.52 & \text{Débil} \\ \geq 4 & \text{Fuerte} \end{cases}$$

La teoría BCS es cualitativa, ya que la atracción entre electrones V no se puede calcular ni medir con exactitud. Es importante mencionar que la teoría BCS funciona para los superconductores de baja temperatura crítica ya que en todos los resultados antes obtenidos se realizan al nivel de Fermi.

1.6 Teoría de Eliashberg.

La teoría BCS ayudó a entender mejor la interacción electrón- fonón en el estado normal y en el estado superconductor y no considera el hecho de que existen diferentes contribuciones debidas a los diferentes fonones de la red, además de que esta teoría se basa en el acoplamiento débil [31]. Una extensión de la teoría BCS donde la interacción electrón-fonón es fuerte, es un problema bastante complicado dentro del estado sólido. Esta teoría fue realizada por G.M. Eliashberg [32] y se conoce como teoría de acoplamiento fuerte. El objetivo principal de esta teoría es extender la teoría BCS, es decir, el origen de la superconductividad sigue siendo los pares de Cooper, considerando que existen diferentes contribuciones debidas a los diferentes fonones de la red; para el acoplamiento débil contribuyen los fonones de menores frecuencias; en el caso de acoplamiento fuerte la contribución es de los fonones de frecuencia mayor.

Para una descripción más completa de la superconductividad, es necesario analizar con más detalle la información que proviene de la dinámica de red (relación de dispersión de los fonones), de la

estructura electrónica (función de onda, superficie de Fermi) y de la interacción electrón-fonón. Esta información se encuentra en la función propuesta por Eliashberg [32] conocida como la densidad espectral o fonónica

$$\alpha^2(\omega_q)F(\omega_q)$$

- Donde $F(\omega_q)$ nos da la distribución de frecuencias de las diferencias en energía de los estados vibracionales de la red, los fonones.
- $\alpha^2(\omega_q)$ nos da información del acoplamiento, fuerte o débil, entre fonones y electrones para cada modo.

El resultado fundamental de esta teoría es un par de ecuaciones acopladas que determinan la brecha superconductora (gap o simplemente Δ); considerando que las interacciones entre los electrones y fonones son tipo Coulomb. Por otro lado Morel y Anderson [32] resolvieron las ecuaciones de Eliashberg de manera analítica proponiendo funciones prueba encontrando la primera expresión para la constante de acoplamiento:

$$\lambda = 2 \int_0^{\omega_0} \alpha^2(\omega_q)F(\omega_q) \frac{d\omega_q}{\omega_q} \quad (9)$$

Esta constante se puede obtener por medio de experimentos de tunelamiento.⁴

⁴ En mecánica cuántica, el efecto túnel es un fenómeno nanoscópico por el que una partícula viola los principios de la mecánica clásica penetrando una barrera de potencial

En donde λ corresponde aproximadamente a $N(0)V$ de la teoría BCS. Debido a que las soluciones propuestas por Morel y Anderson para las ecuaciones de Eliashberg no son precisas, se procede al cálculo numérico para encontrar una solución más exacta propuesta por McMillan, utilizando un método iterativo; obteniendo así

$$\lambda = \frac{1.40 + \mu^* \ln(\theta_D / 1.45T_c)}{(1 - 0.62\mu^*) \ln(\theta_D / 1.45T_c) - 1.04} \quad (10)$$

Donde θ_D es la temperatura de Debye, μ^* es el pseudopotencial ⁵de Morel- Anderson [32], conocido así porque ellos lo calcularon de manera analítica, también es conocido como pseudopotencial de Coulomb entre los electrones cuyo valor aproximado es 0.13 para metales; es una constante que depende del material y λ es la constante de acoplamiento que dependiendo de sus valores se pueden clasificar en:

$$\lambda < 0.5 \text{ Débil}$$

$$0.5 \leq \lambda \leq 1 \text{ Intermedio.}$$

$$\lambda > 1 \text{ Fuerte.}$$

A partir de estos valores sabremos el tipo de acoplamiento que tiene cada estructura.

⁵Aproximación a un potencial para poder simplificar un sistema complejo.

1.7 Propiedades Magnéticas.

1.7.1 Susceptibilidad magnética.

Dentro de la teoría magnética es importante tener una relación entre el campo B y H , equivalentemente una relación entre M y uno de los vectores del campo magnético. Esta relación depende de la naturaleza del material magnético y se obtienen generalmente de experimentos [33].

En algunos materiales existe una relación aproximadamente lineal entre M y H . Si el material es Isotrópico tenemos que:

$$M = \chi_m H \quad (11)$$

Donde a la cantidad escalar adimensional χ_m se llama susceptibilidad magnética, H es el campo aplicado y M es la magnetización; es una medida para saber qué tan fácil es magnetizar un material en presencia de un campo aplicado H .

1.7.2 Susceptibilidad magnética de los superconductores.

Los materiales superconductores se caracterizan por ser diamagnéticos perfectos; que son aquellos que tienen magnetización y susceptibilidad negativas, esto se debe a que al aplicar un campo magnético las corrientes superconductoras inducen un campo magnético que sumado al campo magnético exterior aplicado da cero en el interior del material, lo cual ocurre en el estado superconductor [34]. El comportamiento diamagnético es consecuencia del efecto Meissner, debido a que expulsan el campo magnético de su interior, es decir, $B = 0$.

Visto en ecuaciones, la curva de magnetización del material superconductor descrita por la ecuación:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = 0 \quad (12)$$

donde μ_0 es la permeabilidad magnética.

Por lo que la magnetización en un material superconductor es negativa como se ve en la siguiente ecuación:

$$\vec{H} = -\vec{M}$$

Por tanto, la susceptibilidad será negativa $\chi = -1$. (Sistema Internacional de Unidades)

2.7.3 Permeabilidad Magnética.

La susceptibilidad magnética es la relación que existe entre el campo en el interior del material y el campo aplicado y viene dada por la siguiente ecuación.

$$B = \mu H \quad (13)$$

En el vacío se tiene que

$$H = \frac{B}{\mu_0} \quad (14)$$

$$\mu = \mu_0 \mu_r \quad (15)$$

Donde

$$\mu_r = \chi_m + 1 \quad (16)$$

De la ecuación (15) tenemos que μ_r es la permeabilidad relativa del medio y μ_0 es la permeabilidad en el vacío [34].

1.8 Constantes elásticas.

Se tiene un material, al cual se que aplican fuerzas, modificando así su tamaño; independientemente de la estructura cristalográfica si se eliminan las fuerzas que actúan sobre él, el material recupera la condición inicial; esto es, sí las deformaciones son menores al límite de deformación; ya que en este límite el material puede romperse, o deformarse completamente, por tanto, no recupera su condición inicial. Un esfuerzo es la fuerza por unidad de área aplicada en una dirección que causa deformación. Matemáticamente [35]:

$$P = \lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta F}{\Delta A} = \frac{dF}{dA} \quad (17)$$

El esfuerzo (o tensión) en un punto se define como el valor límite de la fuerza por unidad de área, cuando ésta tiende a cero. En general los materiales son anisotrópicos, es decir, que sus propiedades varían en las diferentes direcciones de los planos x, y, z [36]. Existen dos representaciones debidas a la aplicación de fuerzas en un material anisotrópico, por un lado tenemos las deformaciones producidas por esfuerzos, así la ecuación:

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (18)$$

Donde S_{ijkl} es un tensor de cuarto orden que relaciona las deformaciones producidas por los esfuerzos elásticos, σ_{kl} es el tensor de esfuerzos y ε_{ij} es el tensor de deformación. En la segunda representación tenemos el tensor C_{ijkl} de cuarto orden que relaciona los esfuerzos que resultan de las deformaciones (llamado complianza):

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (19)$$

Para un material anisotrópico se tiene que el tensor de deformación es;

$$S_{ijkl} \neq \frac{1}{C_{ijkl}} \quad (20)$$

Dado que en las dos representaciones tenemos tensores de cuarto orden vamos a tener una matriz 9x9 con 81 entradas. [37] Para calcular el número de entradas de la matriz C_{ijkl} se toma en cuenta que los tensores de deformación, y de Cauchy son simétricos; en ecuaciones:

$$\varepsilon_{kl} = \varepsilon_{lk} \quad (21)$$

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji} \quad (22)$$

La simetría de los tensores de deformación y de Cauchy nos reduce el número de entradas de la matriz C_{ijkl} a 6x6. La simetría de estos tensores implica que:

$$\begin{aligned} C_{ijkl} &= C_{jikl} \\ C_{ijkl} &= C_{ijlk} \end{aligned} \quad (23)$$

Finalmente, para encontrar que $C_{ijkl} = C_{klij}$ última consecuencia de la simetría de los tensores; se calcula la energía de deformación elástica almacenada en un cuerpo sumando las contribuciones de las deformaciones del esfuerzo. En ecuaciones:

$$dU = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} = \sigma_{kl} d\varepsilon_{kl}$$

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl}$$

ó

$$\sigma_{kl} = C_{klij} \varepsilon_{ij}$$

$$\sigma_{kl} = \sigma_{ij}$$

$$\varepsilon_{kl} = \varepsilon_{ij}$$

$$d\varepsilon_{kl} = d\varepsilon_{ij}$$

$$dU = (C_{ijkl} \varepsilon_{kl}) d\varepsilon_{ij} = (C_{klij} \varepsilon_{ij}) d\varepsilon_{kl}$$

$$C_{ijkl} = C_{klij}$$

Lo anterior nos permite saber que sólo pueden existir 21 constantes linealmente independientes.

En la siguiente tabla se reportan el número de constantes elásticas para los diferentes sistemas cristalinos

Tabla 2.1. Constantes elásticas para los sistemas cristalinos.

Como el sistema $\text{Mo}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{B}$ es tetragonal tendremos 6 constantes elásticas.

SISTEMA	NUMERO DE CONSTANTES INDEPENDIENTES
Triclínico	21
Monoclínico	13
Ortorrómbico	9
Tetragonal	6
Hexagonal	5
Cúbico	3
Isotrópico	2

2.9 Densidad de estados electrónicos.

La densidad de estados es el número de estados ocupados en el espacio k [38]; el cual dependerá del sistema de estudio; es decir un gas de electrones en una, dos o tres dimensiones, o cualquier otro sistema. Se puede calcular a partir de la expresión:

$$D(E) = \frac{dS}{dE} = \frac{dS}{dk} \left| \frac{dk}{dE} \right| \quad (24)$$

La energía E_F es la energía del último nivel ocupado, S es el número de estados accesibles por debajo de k_F en el espacio recíproco, por ejemplo si queremos calcular la densidad de estados para un gas de electrones libres en tres dimensiones calculemos S :

$$S = 2 \frac{\frac{4}{3} \pi k_F^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{k_F^3 L^3}{3\pi^2} \quad (25)$$

Donde el numerador $\frac{4}{3} \pi k_F^3$ indica el número de estados por debajo del vector de Fermi (Es el que tiene la energía máxima) y el denominador es $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ que es el volumen del espacio recíproco, notamos que se multiplica por 2 porque en cada nivel de energía se pueden acomodar máximo dos electrones con espines arriba y abajo.

$\frac{dS}{dk}$ Es la densidad de estados en el espacio recíproco. Es importante resaltar que se toma el valor absoluto de $\left| \frac{dk}{dE} \right|$ ya que $D(E)$ no puede ser negativa, (hace referencia al número de estados).

Finalmente para este caso E es la energía para el gas de electrones libres que se obtiene resolviendo la ecuación de Schrödinger considerando que los electrones son partículas libres. En el estado base de un sistema de N electrones libres en tres dimensiones los orbitales ocupados pueden ser representados como puntos dentro de una esfera en el espacio k debido a que el vector de fermi k_F^2 para tres dimensiones es: $k_F^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$ que es la ecuación de una esfera.

La energía en la superficie de la esfera es energía de Fermi, en donde los vectores de onda en la superficie de fermi tienen una magnitud k_F , de tal manera que

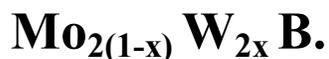
$$E = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \quad (26)$$

Finalmente la densidad de estados será:

$$D(E) = \frac{\frac{dS}{dk}}{\left| \frac{dE}{dk} \right|} = \frac{2^{\frac{1}{2}} L^3 m^{\frac{3}{2}}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E} \quad (27)$$

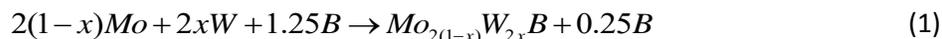
Siendo la densidad de electrones de un gas de electrones en tres dimensiones igual a una constante por \sqrt{E} .

3. Metodología y Desarrollo Experimental del Sistema



3.1 Síntesis en Horno de Arco.

Se pesaron los elementos W (Tungsteno), B (Boro) y Mo (molibdeno) marca Aldrich con una pureza de 99.99%, para obtener muestras de 0.5 g siguiendo la siguiente reacción:



Para $(x = 0.000, 0.025, 0.050, 0.75)$

Se procedió al cálculo estequiométrico; de la ecuación anterior en los productos se propone un exceso de Boro de 0.25 en mol en las reacciones debido a que, cuando se funde en el horno de arco se forma la fase Mo_2B porque que parte del Boro se evapora. Se hicieron varias pruebas y se observa que con un exceso de Boro del 0.25 se formaba la fase Mo_2B dopada con W. Los elementos, Mo, W y B se mezclaron en un mortero de ágata. Para sintetizar estos compuestos se utilizó el horno de arco, que es muy útil para sintetizar compuestos a alta temperatura pero sin tener control de la misma; dado que los reactivos a utilizar tienen puntos de fusión muy altos, hace posible la síntesis de los compuestos para $x=0.000, 0.025, 0.050$ y 0.075 , en el horno de arco. En este método es posible alcanzar temperaturas superiores a los 3000°C en tiempos muy cortos [15]. En el horno de arco la energía es suministrada directamente a los reactivos ya que al suministrar la corriente los electrodos forman un arco para poder fundir la muestra, mientras que en otros

procesos de síntesis se suministra energía para iniciar una reacción, por ejemplo, utilizando una mufla para aumentar la temperatura de la muestra e iniciar la reacción.

El horno de arco contiene un portamuestras de Cu y una punta de W que sirven como electrodos. La cámara cuenta con un sistema de enfriamiento a base de agua, por lo que es importante que el sistema del enfriamiento permanezca encendido en todo el proceso de fundición; apagándolo cuando el portamuestras este frio. Al igual que el crisol de cobre, la cámara de vidrio está rodeada con la sección de enfriamiento de agua. Además, la cámara de reacción esta acoplada a una bomba de vacío y a un tanque de Ar. La reacción se lleva a cabo bajo una atmósfera de Ar ya que los materiales que nos interesa sintetizar (superconductores) no deben de oxidarse. La presión en la cámara de reacción se monitorea por medio de un manómetro y el flujo de Ar que entra o sale de la cámara se controla por medio de una flujómetro.

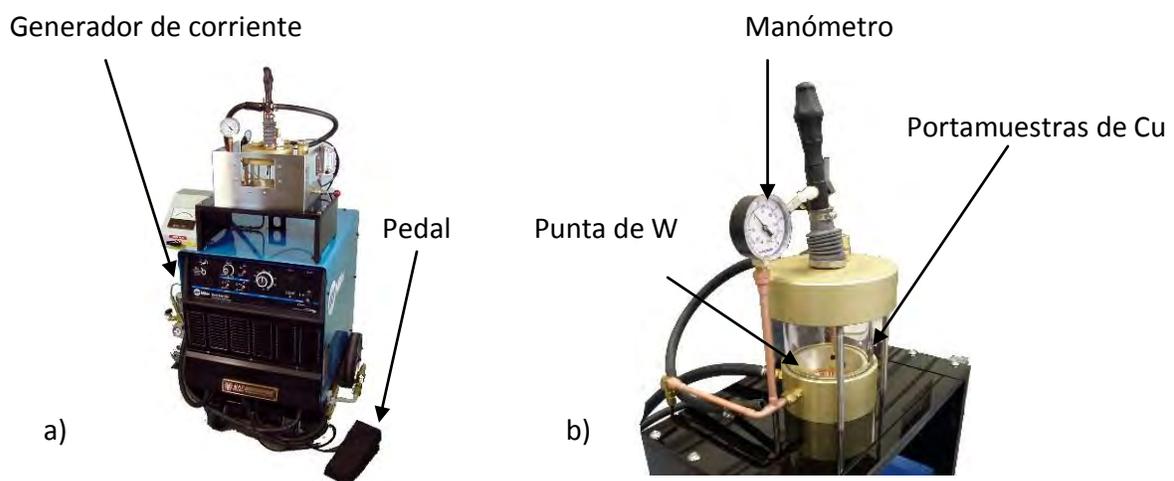


Figura 3.1. Horno de Arco marca Materials Research Furnance, Inc., modelo TA-200. a) Vista general del equipo, b) Cámara de vacío donde se fundirán las muestras

3.1.1 Funcionamiento del Horno de Arco.

A continuación, explicaré brevemente la preparación del Horno de Arco antes de usarse. Antes de usar el equipo debe de considerar que no puede sobrecalentarse porque podría romperse la cámara donde se coloca la muestra a fundir, así que abrimos primero la llave de agua, posteriormente iniciamos haciendo vacío a la cámara donde vamos a fundir, es decir, extraer todo el aire, posteriormente purgamos la cámara con argón; podemos repetir estos dos pasos o en varias ocasiones para asegurarnos que no tenemos oxígeno dentro de la cámara (recomendable tres veces) y poder fundir con las condiciones deseadas. Ahora suministramos corriente, es importante comentar que dependiendo del punto de fusión del material, es la corriente que vamos a utilizar (si no se funde tan fácilmente podremos subir la corriente); ahora para crear el plasma para fundir la muestra vamos a suministrar corriente, posteriormente se acerca la punta de tungsteno al portamuestra de cobre, ahora ya formado el plasma, colocaremos la punta de tungsteno sobre la muestra para poder fundir, afortunadamente podemos regular el proceso de fundido de manera manual, es decir, cada vez que se presiona el pedal se suministra la corriente, y por otro lado el equipo cuenta con sistema de seguridad por lo que no podemos llegar a corrientes muy altas. Es importante mencionar que cuando se realizó el vacío, la presión es muy pequeña, pero, durante el proceso de fundido del material, puede variar, por lo que tenemos que controlarla; monitoreando el vacío dentro de la cámara donde vamos a fundir; porque correría el riesgo que explote la cámara si la presión es grande.

3.2 Difracción de rayos X en polvos.

Los Rayos X fueron descubiertos en 1895 por el físico alemán Röntgen [39] nombrándolos así ya que se desconocía su naturaleza. Posteriormente en el año 1912 se logró establecer que son ondas electromagnéticas con longitudes de onda entre 10 a 0.01 nanómetros. Los rayos X se producen cuando se aceleran los electrones desde un cátodo por medio de un voltaje y chocan con un ánodo que es parte del blanco. Un tubo de rayos X debe contener: un cátodo [40], el ánodo, fuente de voltaje. Los electrones son dirigidos al blanco metálico debido al potencial V entre el ánodo y el cátodo, así los electrones adquieren una energía eV , donde e es la magnitud de la carga cuando llega al ánodo. El cuanto de rayos X más energético que puede ser producido por los electrones sucede cuando $h\nu$ es igual a eV ; lo anterior se presenta en la ecuación de la siguiente forma:

$$eV = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (2)$$

Donde $h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ es la constante de Planck, $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$ es la velocidad de la luz y ν es la frecuencia $1/\text{s}$.

Los rayos X que se emiten son una mezcla de diferentes longitudes de onda y la variación de intensidad depende del voltaje del tubo, si el voltaje del tubo supera cierto valor crítico, aparecen picos estrechos y agudos a ciertas longitudes de onda superpuestos sobre el espectro continuo, dado que los picos son estrechos y que la longitud de onda depende del metal usado como blanco se denominan líneas características que se agrupan en conjuntos denominados **K, L, M** etcétera donde las líneas características con menor longitud de onda corresponderán al conjunto K y así sucesivamente conforme la longitud de onda (λ) aumenta; todas las líneas características forman el espectro característico del metal que es usado como blanco; las cuales están compuestas por el símbolo de la capa electrónica (K, L, M respectivamente para $n=1,2,3$). Las líneas K son útiles para

la difracción, existen varias pero, sólo $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta_1$ que son las más intensas que se observan en DRX. Moseley sistematizó las longitudes vistas en la tabla 3.1. [39]

Tabla 3.1. Longitudes características de Moseley.

Conjunto K	Longitud de onda (λ) °A
$K\alpha_1$	0.709
$K\alpha_2$	0.71
$K\beta_1$	0.632

W. L Bragg [37] presenta una sencilla explicación de los haces difractados en un cristal. Suponga que las ondas incidentes son reflejadas especularmente en los planos paralelos de átomos en el cristal, con cada plano reflectando una pequeña fracción de la radiación, (recordando que en la reflexión especular el ángulo de incidencia es el mismo que el ángulo reflejado). Los haces reflejados son encontrados cuando las reflexiones de los planos paralelos de átomos interfieren constructivamente. En la ley de Bragg se considera la dispersión como elástica, es decir que la energía de los rayos X, no cambia en la reflexión.

Pensemos en una red cristalina cúbica simple, formada por planos que se encuentran separados por una distancia d muy pequeña. La radiación incidente incide sobre uno de los planos de la red cristalina. La diferencia de camino para los rayos reflejados adyacentes es

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3)$$

$$n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

λ = longitud de la onda de la radiación incidente.

d = distancia entre familia de planos

θ = ángulo al cual aparece el máximo de difracción o ángulo de Bragg

Donde el ángulo es medido desde el plano. La interferencia constructiva de la radiación de planos sucesivos ocurre cuando la diferencia de camino es un número entero n de longitudes de onda λ .

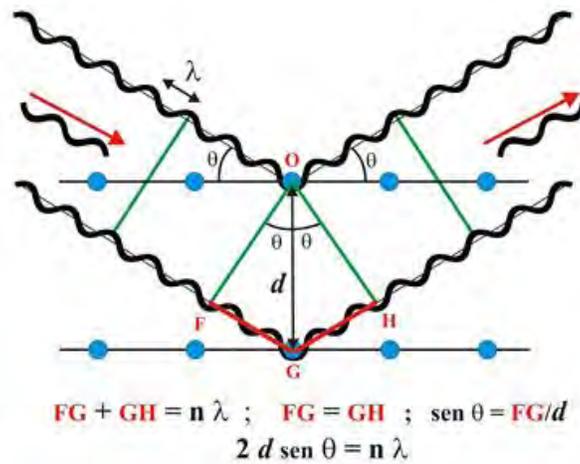


Figura 3.2. Física de la ley de Bragg.

Para la medición de los difractogramas de las muestras se utilizó un difractómetro de rayos X (XRD) avanzado Bruker D-8, la fuente de rayos X la constituye un tubo de cerámica con ánodo de cobre que trabaja con radiación Cu K_α , con longitud de onda 1.5406 \AA , un filtro de $\text{Ni } 0.5\% \text{ Cu-k}\beta$ en el haz secundario, y un detector de silicio tira unidimensional sensible a la posición (Bruker, LYNXEYE). La intensidad de difracción es función del ángulo 2θ medido de 20° a 85.5° , con un tamaño de paso 0.020° . Se utilizó el programa MATCH (Phase Identification from Powder Diffraction) para identificar las fases con la base de datos ICDD (International Centre for Diffraction Data PDF-2).



Figura 3. 3. *Difractómetro de rayos x: Bruker D-8 Avanzado AXS*

3.3 Mediciones de magnetización.

El objetivo de estas mediciones es estudiar el comportamiento superconductor del sistema $\text{Mo}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{B}$, el cual se llevó a cabo empleando un magnetómetro de marca Quantum Design modelo MPMS-5⁶, que está diseñado para detectar el momento magnético de un material teniendo este dato podemos determinar la magnetización y la susceptibilidad magnética; el equipo tiene una resolución para la magnetización de 5×10^{-9} emu (unidades electromagnéticas) y para la temperatura de 0.01K.[41] Al realizar las mediciones de las muestras se aplicará un campo magnético de 10 Oe.

Este aparato tiene un control de temperatura de 2 K hasta 400 K, un SQUID¹⁰ que es un dispositivo muy sensible que mide los campos magnéticos, y un sistema para sostener las muestras. Es importante mencionar que este equipo se encuentra aislado (ya que detecta cualquier tipo de campo externo) a través de un escudo superconductor que puede detectar campos magnéticos tan

pequeños de hasta 1×10^{-15} T. A pesar de que el SQUID es muy sensible detecta los campos magnéticos de manera indirecta, es decir, el campo magnético es medido a través de una bobina que está conectada al SQUID⁷, conforme la muestra se mueve a través de la bobina, el campo magnético de la muestra induce una corriente eléctrica en la bobina; es por eso que el portamuestras debe de ser movable; el SQUID funciona como un convertidor de corriente-voltaje, así, las variaciones de corriente en la bobina provocan variaciones de voltaje que son proporcionales al campo magnético de la muestra. Las mediciones se realizarán en dos modos, ZFC⁸ Y FC⁹. Por un lado, el modo ZFC consiste en enfriar la muestra hasta la temperatura mínima que puede alcanzar el equipo sin campo aplicado; a esta temperatura se aplica campo magnético y se comienza a calentar la muestra al tiempo que se mide el momento magnético. Por otro lado, el modo FC la muestra es enfriada con el campo magnético aplicado mientras se mide el momento magnético hasta la mínima temperatura; antes de iniciar las mediciones se monta la muestra en una cápsula suave; posteriormente, se introduce la cápsula en un popote, el cual se fija de la parte inferior del popote al portamuestras para que se pueda mover a través de la bobina.

⁶MPMS-5: Sistema de medición de propiedades magnéticas.

⁷SQUID: Superconducting Quantum Interference Device.

⁸Zero Field Cooling (ZFC)

⁹Field Cooling (FC)

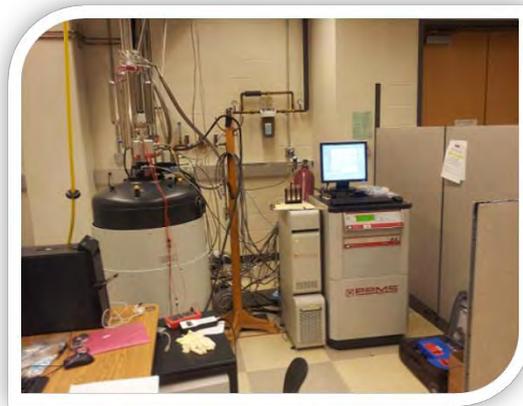


Figura 3.4. MPMS-5 Equipo usado para las mediciones de magnetización.

3.4 Refinamiento de Rietveld.

Es una técnica creada por Hugo Rietveld en 1969 [42] para el refinamiento de estructuras cristalinas, usada para analizar patrones de difracción de neutrones y rayos X.

Permite refinar los parámetros, posiciones atómicas, tamaño del cristal, cuantificar las fases, microdeformaciones aunque en ocasiones pueden existir picos superpuestos. Existen varios programas para realizar el refinamiento como son DBWS, Fullprof, Rietan que inicialmente fueron libres.

Es una técnica poderosa para resolver diversos problemas, algunos ejemplos son:

1. Identificación de la estructura cristalina.

2. El material cristalice con cierta orientación preferencial.

El objetivo del método de Rietveld es obtener un correcto ajuste teórico muy cercano al experimental a través del uso de mínimos cuadrados; de este ajuste se obtienen los parámetros estructurales de la muestra.

Existen algunos aspectos importantes a considerar antes de usar Rietveld, los cuales son:

- a) Estructura cristalina.
- b) Grupo espacial.
- c) Posición de los átomos en la celda unitaria.
- d) Concentración de las fases presentes.
- e) Tamaño del cristal.
- f) Microdeformaciones.
- g) Efecto de la óptica del equipo (ensanchamiento de los picos).

La siguiente ecuación nos describe matemáticamente el método de mínimos cuadrados para el refinamiento de Rietveld.

$$S_y = \sum_i W_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2 \quad (4)$$

Donde

S_y Se conoce como residuo, para tener un refinamiento adecuado esta función tiene que ser mínima, así mismo incluye todos los parámetros que dan lugar al patrón de difracción.

Muestra de manera general la suma de los puntos del patrón de difracción.

W_i peso respectivo dado a las intensidades.

$Y_{i(obs)}$ y $Y_{i(calc)}$ son las intensidades observadas y calculadas en el punto i del patrón de difracción.

El problema principal para encontrar S_j mínima es calcular $Y_{i(calc)}$ antes tenemos que calcular todos sus parámetros. A continuación se presenta un breve resumen de estos parámetros.

3.4.1 Cálculo de la intensidad de los picos de difracción de rayos X.

Rietveld sugirió la medición cuidadosa (muy lenta) de un patrón de difracción de polvos, punto a punto en un intervalo angular amplio donde se toma en cuenta las zonas donde hay picos de difracción, las cuales son originadas por un conjunto de factores físicos susceptibles a ser cuantificados como ya los mencionamos anteriormente (estructura cristalina, características de la muestra como son los parámetros de red, longitud de enlace, deformaciones); es importante considerar para el refinamiento las condiciones instrumentales (foco, centralización y monocromaticidad del haz y absorción). [42]

Así la intensidad del pico se puede calcular a partir de la siguiente ecuación.

$$y_{i,c} = \sum_j y_{i,j} = \sum_j S_j \sum_k L_{k,j} F_{k,j}^2 \phi_{k,j} (2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A + y_{b,i} \quad (5)$$

Dónde:

$y_{i,c}$ Intensidad calculada en el punto i del patrón de difracción.

$y_{i,j}$ Intensidad en el punto i del patrón de difracción debido a la fase j.

S_j Factor de escala correspondiente a la fase j.

k_j Representa los índices de Miller que producen la difracción para la reflexión de Bragg de la fase j.

$L_{k,j}$ Representa los factores de Lorentz, polarización y factor de multiplicidad.

$F_{k,j}^2$ Es el Factor de estructura de la fase j.

$\phi_{k,j}(2\theta_i - 2\theta_{k,j})$ Es la función que describe el perfil del pico de difracción centrado en el ángulo de Bragg $2\theta_k$ de la fase j.

$P_{k,j}$ Es la función que describe la orientación preferencial cuando los cristales de la fase j no se encuentran en forma aleatoria.

A = factor de absorción el cual depende del espesor de la muestra y de la geometría del equipo de difracción.

$y_{b,i}$ Es la intensidad del fondo en el punto $2\theta_i$ del patrón de difracción.

Posteriormente vamos a detallar las variables de la ecuación anterior para conocer su significado y como es que podemos calcularlas para lograr encontrar la intensidad calculada

3.4.2 Cálculo del factor de estructura.

Este factor es muy importante porque nos indica que tanto va a difractar la celda unitaria y está integrado por el factor atómico de dispersión de los átomos de la fase j y la posición que tienen los átomos en la celda unitaria. Dentro del refinamiento de Rietveld este factor se puede calcular de la siguiente manera.

$$F_k = \sum_j N_j F_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp(-M_j) \quad (6)$$

F_k Es el factor de estructura

N_j Es el sitio de ocupación de los átomos de la fase j dentro de la unidad asimétrica.

F_j Es el factor atómico de dispersión del átomo j.

h,k,l son los índices de Miller que producen la difracción

x_j, y_j, z_j Son las posiciones de los átomos en la celda unitaria.

$$M_j = 8\pi^2 \frac{\overline{u_s^2} \sin^2 \theta}{\lambda^2} = B_j \sin^2 \theta / \lambda^2$$

$\overline{u_s^2}$ Es el desplazamiento cuadrático medio del átomo j provocado por vibraciones térmicas.

$B_j = 8\pi^2 \overline{u_s^2}$ Es el coeficiente de temperatura isotrópico el cual está relacionado con la vibración de los átomos originado por el efecto de la temperatura.

3.4.3 Funciones para modelar el perfil de un pico de difracción.

Existen varias funciones que modifican el perfil de un pico de difracción dependiendo directamente de la forma del pico, y de la muestra (tamaño de la muestra, microdeformaciones) y el instrumento (fuente de radiación, geometría utilizada, tamaño de rejillas (slits), es una función de 2θ . Estas pueden ser:

1. Gaussiana.
2. Lorentziana.
3. Pseudo-Voigt. Es una combinación de las anteriores.
4. Pseudo-Voigt modificada de Thompson. Depende de cuales parámetros se refinan y cuales se calculan.

3.4.4 Modelado de fondo de un patrón de difracción.

Es importante el cálculo de esta función ya que en difractogramas en donde los picos de difracción están bien definidos y se observa bien la línea base, el ajuste del fondo es relativamente fácil, sin embargo, en difractogramas complejos en donde los picos de difracción no están bien resueltos, estos se confunden con la línea base del fondo por lo que es difícil estimarlo. Cuando se refina el fondo, se usa una función, un polinomio que lo represente de la manera más precisa. Si se elige un polinomio de mayor grado aumenta el número de variables a refinar.

3.4.5 Criterio de ajuste para el refinamiento.

Los criterios de ajuste durante el refinamiento ayudan al usuario a conocer el avance del ajuste y a decidir si el modelo es correcto, gracias a estos parámetros podemos saber si el refinamiento es satisfactorio.

- a) Residuo de patrón pesado (R_{wp}). Nos muestra el progreso del refinamiento, donde el numerador muestra la función residuo, que se minimiza durante el refinamiento.

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i W_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2}{\sum_i W_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

Donde $y_{i(obs)}$ es la intensidad observada en el paso i y $y_{i(calc)}$ la intensidad calculada en el punto i y W_i es el peso asignado a las intensidades.

- b) El valor esperado (R_{exp}). Dicho parámetro nos refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción.

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P}{\sum_i W_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

En el que N es el número de datos y P los parámetros a refinar.

- c) Ajuste “Bondad” χ^2 . Nos dice si el tiempo de toma de datos fue suficientemente grande, no dominará errores estadísticos R_{exp} podría ser pequeña y χ^2 podría ser mayor a 1. Si los datos no tienen muy buena calidad R_{exp} podría ser grande y χ^2 menor a 1, el valor de χ^2 debe de estar entre 1 y 1.3

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (9)$$

R_{wp} es el residuo del patrón pesado y R_{exp} es el residuo del valor esperado.

- d) Residuo del factor de Bragg (R_B). Este parámetro refleja la calidad del modelo en cuantos datos cristalográficos de la celda unitaria (veracidad del grupo, parámetro de red).

$$R_B = \frac{\sum |y_{k(obs)} - y_{k(calc)}|}{\sum y_{k(obs)}} \quad (10)$$

$y_{k(obs)}$ Es la intensidad observada de la k-ésima reflexión

$y_{k(calc)}$ Es la intensidad calculada de la k-ésima reflexión

Como ya vimos los parámetros anteriores son buenos indicadores para poder saber si tenemos un buen refinamiento, pero no debe ser revalorado. Los criterios más importantes para juzgar el refinamiento de Rietveld son:

1. El ajuste de los datos del patrón calculado con el patrón observado. En el refinamiento es esencial incluir las gráficas de ambas intensidades y la curva de diferencia.
2. No se debe perder de vista la interpretación física del refinamiento.

Es importante mencionar que la estructura cristalina encontrada en el refinamiento de Rietveld debe de ser consistente con otras técnicas de caracterización como son infrarrojo, Raman, microscopia, etc.

Finalmente recapitularemos los requisitos para el uso del método de Rietveld, los cuales son:

- Tener muestra cristalina.
- Contar con la Identificación de las fases en la muestra.
- Software.
- Datos cristalográficos de cada fase como son:
Grupo espacial, posición de los átomos, tipo de estructura, parámetros.
- Medir lentamente.
- Contar con la función instrumental del difractómetro de rayos X.
- Es necesario elegir una ficha de la estructura cristalina dentro de la base de datos ICSD que sirve como referencia para ajustar los datos experimentales.

Es importante medir lentamente, para tener una mayor cantidad de puntos en el patrón de difracción, de esta manera los picos de las intensidad estarán mejor definidos y no se confundirán con la línea base de fondo del patrón de difracción.

3.5 Constantes elásticas.

Utilizando el programa Materials Studio código CASTEP utiliza la ecuación (11) para calcular las seis constantes elásticas del sistema $\text{Mo}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{B}$ que se encuentran en la matriz C_{ij} que relaciona los esfuerzos producidos por una deformación. El programa primero calcula la energía de deformación, la cual se define como el cambio de la energía por celda unidad en relación a su equilibrio de energía E_0 , la cual depende de los componentes del tensor de deformación [43]. La relación entre los tensores elásticos de rigidez y la energía de deformación es:

$$E_S = E - E_0 = \frac{1}{2} V_0 \sum_{i,j=1}^6 C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j \quad (11)$$

En donde la suma sobre $i, j = 1, 2 \dots 6$ por ser un sistema tetragonal, y V_0 representa al volumen de equilibrio. La ecuación (11) se obtiene haciendo un desarrollo en serie de Taylor de la energía interna alrededor de E_0 que es la energía de equilibrio donde C_{ij} son las constantes elásticas que vienen dadas por la segunda derivada de la energía con respecto a ε el tensor de deformación.

Posteriormente dado que el sistema $\text{Mo}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{B}$ es tetragonal, el programa calcula el módulo de bulto, de corte de Voigt y Reuss utilizando las siguientes expresiones que dependen directamente de las constantes elásticas ya calculadas. [43]

$$B_V = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + \frac{2}{9}(C_{12} + C_{23} + C_{13}) \quad (12)$$

$$G_V = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - \frac{1}{15}(C_{12} + C_{23} + C_{13}) + \frac{1}{5}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (13)$$

$$\frac{1}{B_R} = (S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{23} + S_{13}) \quad (14)$$

$$\frac{1}{G_R} = \frac{4}{15}(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - \frac{4}{15}(S_{12} + S_{23} + S_{13}) + \frac{1}{5}(S_{44} + S_{55} + S_{66}) \quad (15)$$

Donde S_{ij} es el tensor que relaciona las deformaciones producidas por un esfuerzo. Para el modulo de corte y de bulto respectivamente. En este programa también se calcularán los módulos de bulto y corte de Hill; donde ésta última es el promedio de las anteriores como se puede ver en el apéndice. [44]

3.6 Densidad de estados electrónicos.

La densidad de estados para el sistema tetragonal $\text{Mo}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{B}$, se calculará utilizando el programa Materials Studio código CASTEP (Cambridge Serial Paquete de Energía Total) basado en la teoría funcional de la densidad (DFT). Se utilizó la aproximación del gradiente generalizado (GGA) del funcional PW91, cuyas variables son la densidad y su gradiente, utilizadas para el cálculo de las energías de intercambio y correlación, que describen este sistema $\text{Mo}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{B}$. [45]

3.7 Temperatura de Debye.

En el modelo de Debye los átomos en un cristal vibran de manera colectiva, por tanto es más conveniente trabajar con los modos normales de vibración del sistema que con el movimiento vibratorio de un solo átomo. A bajas temperaturas sólo los modos de vibración de la red con bajas temperaturas son excitados. En un sólido la longitud de onda de los modos es mayor que la distancia interatómica por tanto Debye considera que el sólido se comporta como un continuo en donde la temperatura de Debye θ_D separa la región a bajas temperaturas donde las vibraciones atómicas se realizan de manera colectiva, de la región clásica, en donde los átomos vibran de manera independiente; en este trabajo se calculará la temperatura de Debye θ_D a partir de la velocidad del sonido que depende directamente de las constantes elásticas. Es un resultado muy importante ya que conecta propiedades elásticas con propiedades termodinámicas, en este caso la temperatura. En este trabajo se calculará a partir de la siguiente ecuación [46]:

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (16)$$

h Constante de Plank.

k Constante de Boltzmann.

N_A Número de Avogadro.

n Número de átomos en la celda unidad.

M Peso Molecular.

v_m es la velocidad promedio del sonido en el sólido

Donde la velocidad promedio del sonido se calcula.

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (17)$$

Donde v_l es la velocidad longitudinal del sonido y v_t es la velocidad transversal del sonido.

$$v_l = \left(\frac{3B_H + 4G_H}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

$$v_t = \left(\frac{G_H}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (19)$$

Donde G_H es el modulo de corte y B_H es el modulo de bulto para la aproximación de Hill.

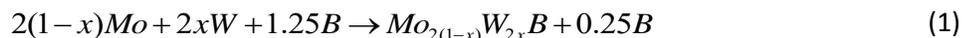
Todo lo anterior con la finalidad de encontrar el valor para la constante electrón-fonón que se vio en la ecuación (10) del capítulo 2.

$$\lambda = \frac{1.40 + \mu^* \ln(\theta_D / 1.45T_c)}{(1 - 0.62\mu^*) \ln(\theta_D / 1.45T_c) - 1.04} \quad (20)$$

- θ_D es la temperatura de Debye.
- μ^* es el pseudopotencial ⁷ de Morel- Anderson. (En este caso estamos trabajando con metales por lo que su valor es 0.13)

4 Resultados y Discusión.

Se sintetizó la siguiente reacción:



Para $(x = 0.000, 0.025, 0.050, 0.75)$

Tabla 4.1: Reactivos utilizados para el sistema $Mo_{2(1-x)}W_{2x}B$ en gramos

	x =0.000	x= 0.025	x =0.050	x =0.075
Mo	0.46710	0.44588	0.42553	0.40600
W	-----	0.02191	0.04292	0.06308
B	0.02667	0.03221	0.03155	0.03091

Las muestras se hicieron pastilla y se fundieron en el horno de arco, al extraerlas se observó que tenían un color gris plateado con forma esférica. Finalmente se hicieron polvo para analizar la composición y las fases presentes.

4.1 Difracción de Rayos X.

La figura 4.1 muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras de la solución sólida $Mo_{2(1-x)}W_{2x}B$ para $x=0.000, 0.025, 0.050, 0.075$. Los patrones de difracción fueron identificados utilizando la base de datos ICSD 2004 en el programa Match (versión 2.1f), donde también se identifican los índices de Miller de la estructura tetragonal con grupo espacial I4/m. Del análisis se observa que todas las muestras presentan la fase tetragonal I4/m correspondiente al sistema $Mo_{2(1-x)}W_{2x}B$ (a partir de la ficha ICSD-24278). Se observa que el sistema tiene como impureza la fase Molibdeno con grupo espacial Im-3m (AMCSD 0012937).

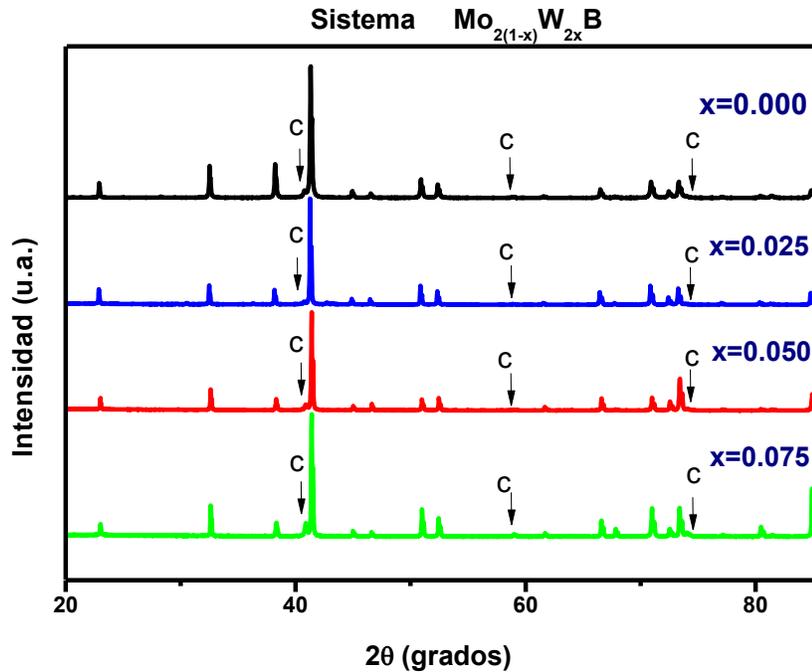


Figura 4. 1: Comparativo de los difractogramas del sistema $\text{Mo}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{B}$. Los picos etiquetados con "c" indican los picos de la impureza (Mo) que tiene simetría cúbica (Im-3m)⁸⁰

Se observó que, mientras mayor era la cantidad de tungsteno en el sistema, el porcentaje de impureza aumentaba, por lo que sintetizaron muestras con concentraciones muy pequeñas de tungsteno, así la impureza disminuyó, pero no se logró eliminar del sistema. Las muestras con $x=0.000$ y 0.025 son las que tienen menor porcentaje de impureza, por otro lado la muestra $x=0.075$ es la que tienen mayor impureza, lo cual se verá reflejado en los refinamientos.

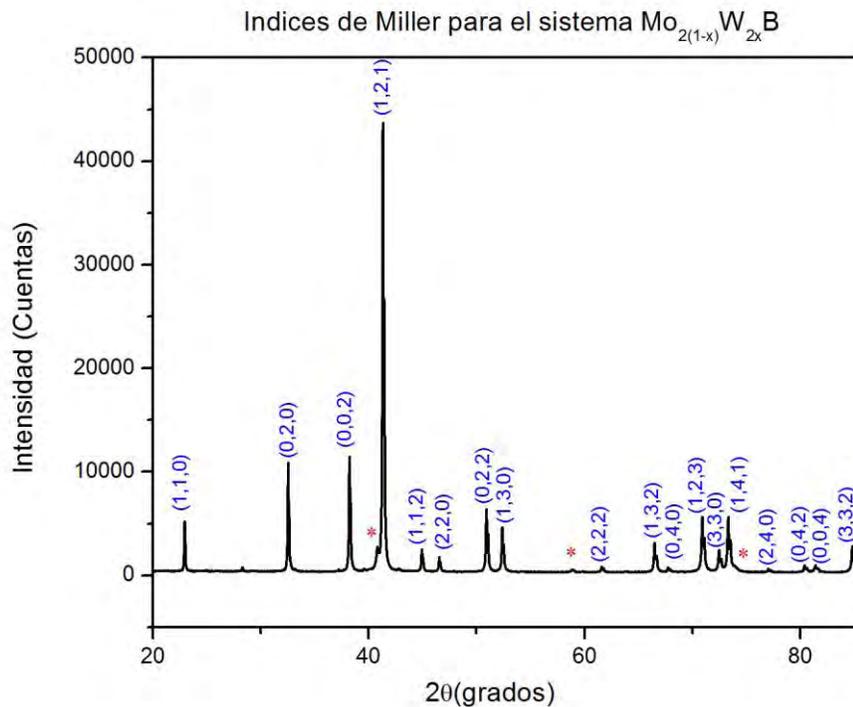


Figura 4.2: Difractograma de rayos X para el sistema Mo_2B mostrando los índices de Miller para los picos de difracción. Los picos etiquetados con un asterisco indican la impureza del sistema, que trataremos más adelante.

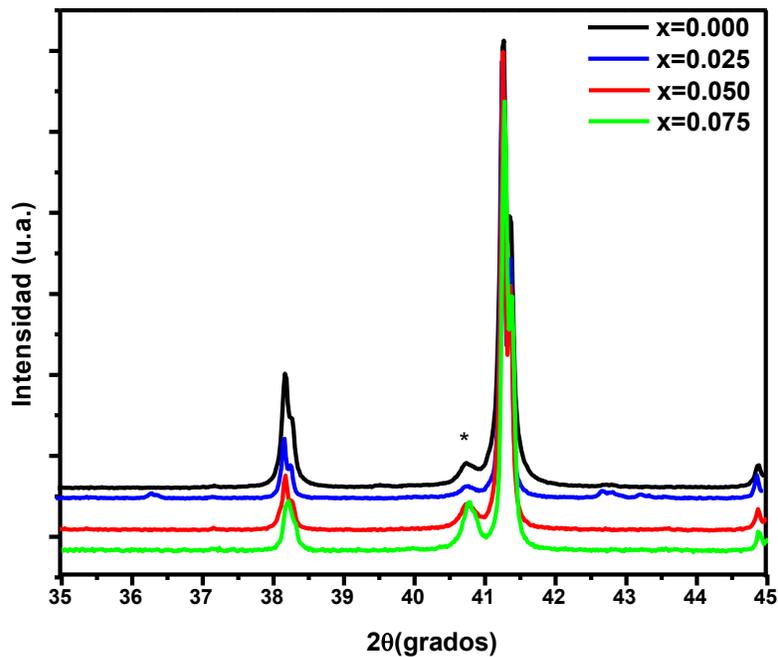


Figura 4.3: Acercamiento en la región de 35° a 45° correspondiente a los planos (0, 0, 2) y (1, 2, 1) en el que se aprecia su desplazamiento hacia la derecha conforme se incrementa el contenido de tungsteno en el sistema, lo cual indica una modificación en los parámetros de red. El pico etiquetado por asterisco es el molibdeno que, para este sistema es la impureza.

4.2 Refinamiento de Rietveld.

Los difractogramas de rayos X de la solución sólida $\text{Mo}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{B}$ para $x=0.000, 0.025, 0.050, 0.075$ fueron refinados por el método de Rietveld para determinar parámetros de red, longitudes y ángulos de enlace. Los resultados se muestran a continuación (fig. 4.4, fig. 4.5, fig. 4.6, fig. 4.7 y la tabla 4.2); la línea negra muestra la diferencia entre el difractograma experimental (color negro) y el calculado (rojo), las barras son las posiciones de Bragg; para el sistema $\text{Mo}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{B}$ cuyo grupo espacial es $I4/m$ y para el Molibdeno $Im-3m$.

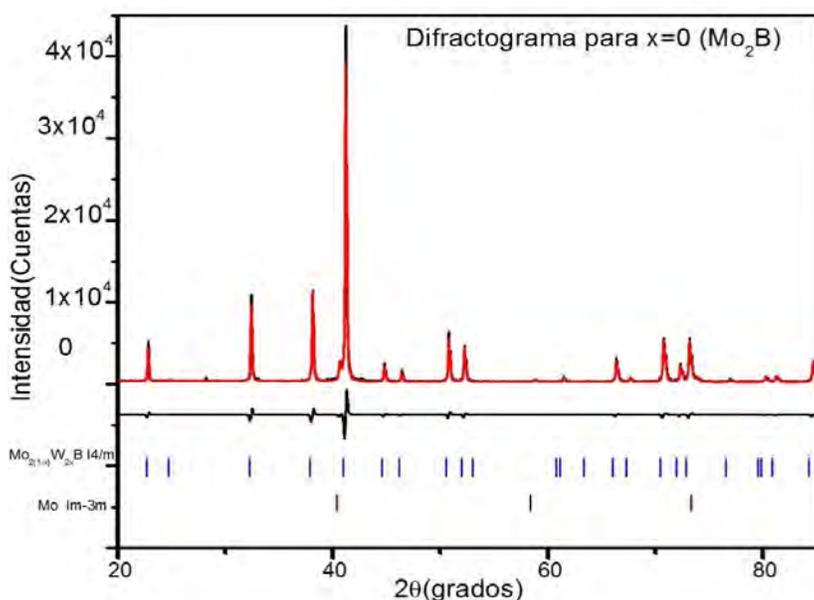


Figura 4.4: Difractograma de RX y refinamiento Rietveld para $\text{Mo}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{B}$ ($x=0.000$).

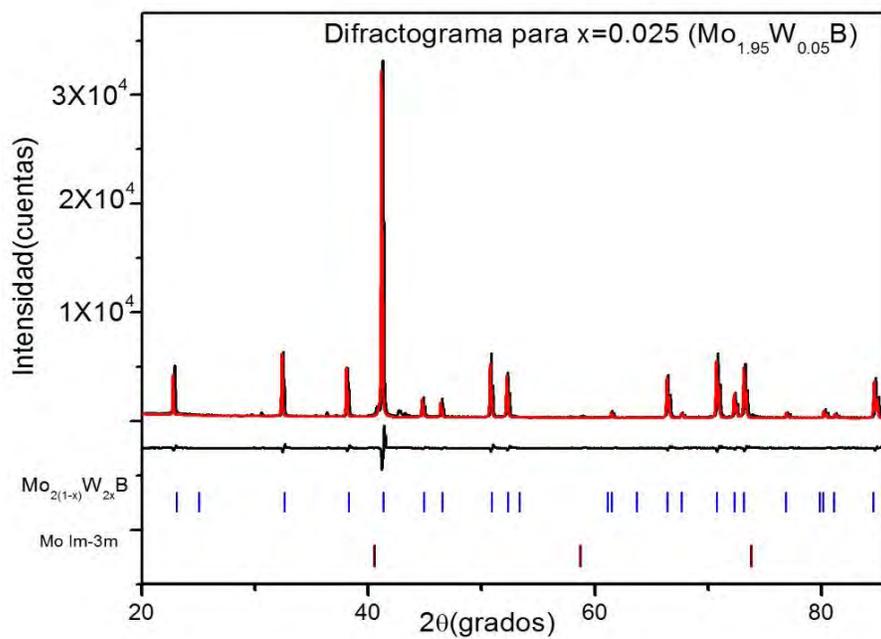


Figura 4.5: Difractograma de RX y refinamiento Rietveld para $\text{Mo}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{B}$ ($x=0.025$).

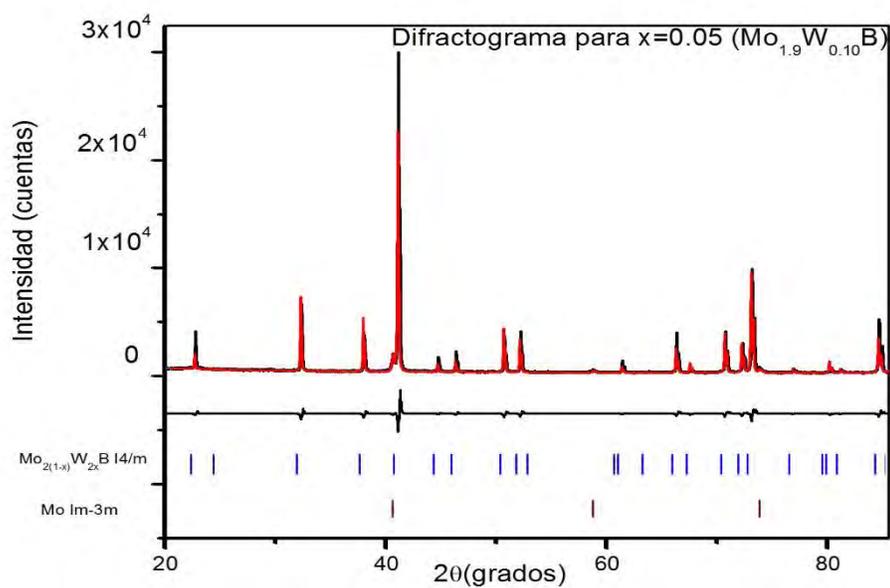


Figura 4.6: Difractograma de RX y refinamiento Rietveld para $\text{Mo}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{B}$ ($x=0.050$).

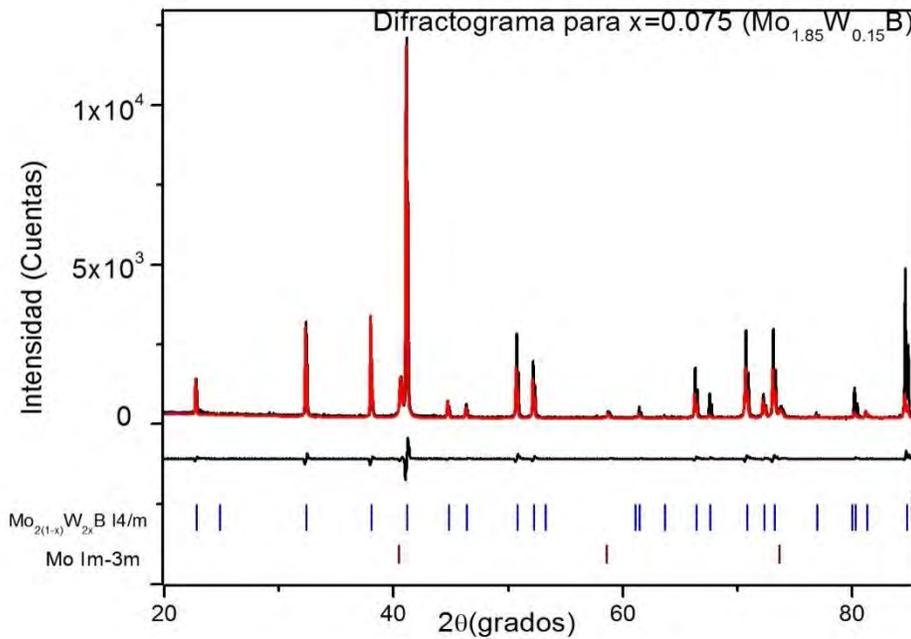


Figura 4.7: Difractograma de RX y refinamiento Rietveld para $\text{Mo}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{B}$ ($x=0.075$).

En la tabla 4.2 se reportan los resultados obtenidos del refinamiento de Rietveld, los valores de los parámetros de red y del volumen reportados por R Escamilla et al. [19] Para $x=0$, estos valores son mayores que los reportados en este trabajo debido a que la energía de corte utilizada por R Escamilla et al., fue 500eV y para el barrido de la zona de Brillouin en el cristal fue empleado una Monkhorst-Pack de $11 \times 11 \times 11$ k [19], pero son del mismo orden en magnitud, lo cual se verá reflejado en la temperatura de Debye calculada más adelante.

Tabla 4.2: Parámetros obtenidos para el compuesto $\text{Mo}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{B}$ mediante el refinamiento Rietveld.

X	0.000	0.025	0.050	0.075
Parámetros				
a (Å)	5.5468(4) 5.5617[19]	5.5460(3)	5.5436(5)	5.5376(6)
c (Å)	4.7382(5) 4.7565[19]	4.7397(6)	4.7357(8)	4.7322(1)
V(Å³)	145.780 147.13[19]	145.784	145.535	145.113
R_{wp} (%)	9.579	14.146	15.306	22.177
R_b (%)	7.573	12.753	15.291	15.159
R_{exp} (%)	3.789	4.9129	4.614	6.667
χ² (%)	2.528	2.8794	3.317	3.300
Mo_{2(1-x)}W_{2x}B (%)	96.16(0)	98.54(0)	93.40(0)	90.32(0)
Mo (%)	3.84(1)	1.46(1)	6.60(2)	9.68(3)

Utilizando el programa Diamond Version 3.2k a partir del grupo espacial, los parámetros, volumen y posiciones atómicas obtenidas en el refinamiento de Rietveld se visualizó la estructura y las posibles deformaciones desde los diferentes planos como se ve en las figuras 4.8, 4.9, 4.10, 4.11.

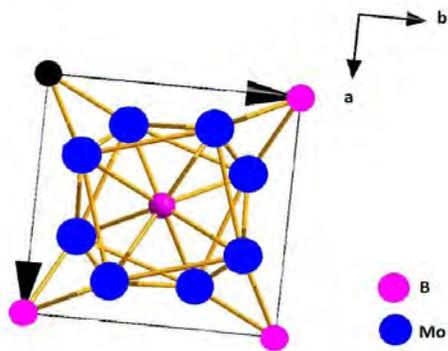


Figura 4.8 (a) Unidad asimétrica correspondiente a la fase tetragonal grupo espacial $87 I4/m$ del sistema $Mo_{2(1-x)}W_{2x}B$; se observan en el plano (ab) cuadrados superpuestos.

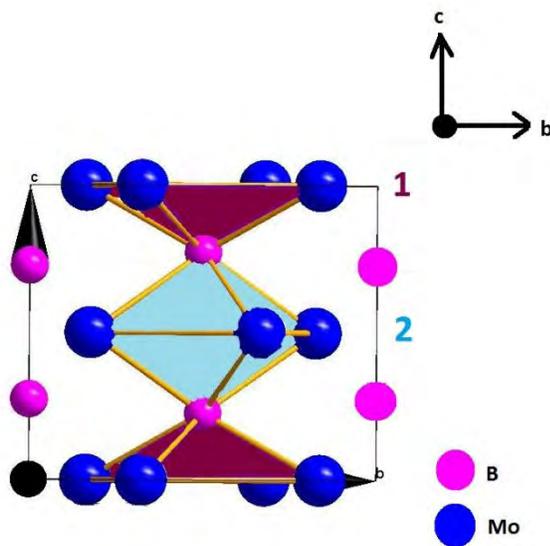


Figura 4.8 (b) En el plano (cb) de la unidad asimétrica se observa un octaedro en el centro y dos pirámides superpuestas iguales en los extremos superior, e inferior de la celda.

En la figura 4.8 (a) Se observa el plano (ab) de la estructura del sistema $\text{Mo}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{B}$, siendo cuadrados superpuestos, es importante mencionar que en la tabla del Refinamiento de Rietveld se muestra que el tungsteno entra en la misma posición del Molibdeno.

En la figura 4.8 (b) En el plano (cb) se identifican de diferente color las pirámides de los extremos y el octaedro del centro de la celda con diferentes dimensiones. Si se reproduce la unidad asimétrica en las tres direcciones se construye el cristal donde se puede ver que las dos pirámides mostradas en la celda asimétrica forman un octaedro. En los planos "bc" y "ab" se observa que el cristal está formado por dos octaedros alternados de diferentes dimensiones.

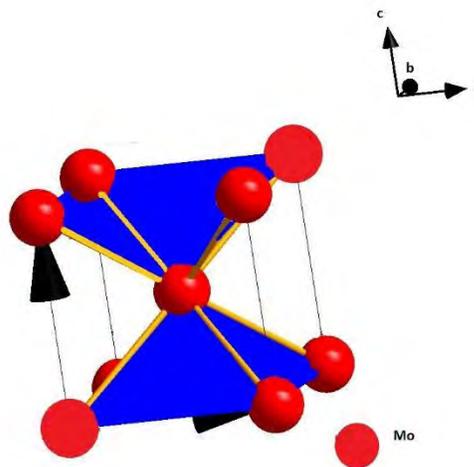


Figura 4.9: Unidad asimétrica correspondiente a la fase cúbica Im-3m del Mo. Se aprecian dos pirámides de base cuadrada superpuestas iguales.

En la figura 4.9 se observa la unidad asimétrica de la estructura cristalina del molibdeno (Mo) que tiene fase cúbica y grupo espacial Im-3m . En la unidad asimétrica se tienen dos pirámides

superpuestas iguales. Reproduciendo la unidad asimétrica en las tres direcciones, formamos el cristal, que, a diferencia de la figura 4.8 los octaedros iguales.

En la unidad asimétrica se estudiaron las posibles deformaciones de los octaedros de la estructura figura 4.10; donde vemos dos rombos en el plano (cb) cuya suma de los ángulos internos debe de ser 360 grados porque es un cuadrilátero. Existen ángulos rectos entre átomos de molibdeno, por tanto, no existe deformación en el plano (ab) que muestra la figura 4.8. En la tabla 4.3 se reportan los resultados de los ángulos de deformación; se observa que no hay cambios en los ángulos de los octaedros del cristal visto en el programa Diamond Version 3.2k.

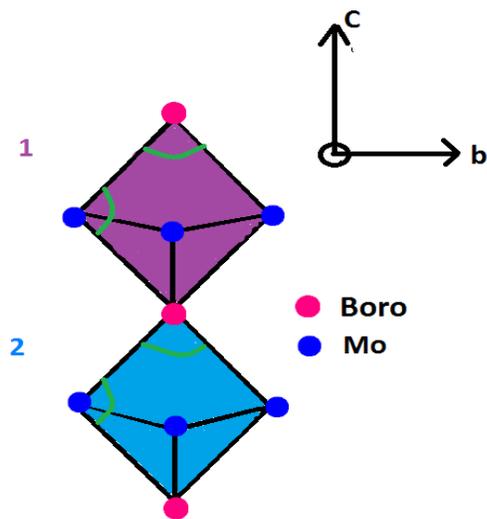


Figura 4.10: Ángulos de deformación

Tabla 4.3: Ángulos de deformación de los octaedros del cristal.

X	0.000	0.0250	0.050	0.075
Ángulo de enlace (°)				
Mo-B-Mo				
(1)	126.03(3)	126.01(2)	126.03(1)	126.02(1)
(2)	114.44(2)	114.42(1)	114.44(0)	114.42(2)
B-Mo-B				
(1)	53.97(1)	53.99(1)	53.97(1)	53.99(1)
(2)	65.56(1)	65.59(1)	65.56(0)	65.58(1)

Se obtuvo el ángulo que existe entre los átomos de boro de los octaedros etiquetados como (1) y (2) como lo muestra la figura 4.12, dado que es un ángulo llano no existe canteo en los octaedros que forman el cristal.

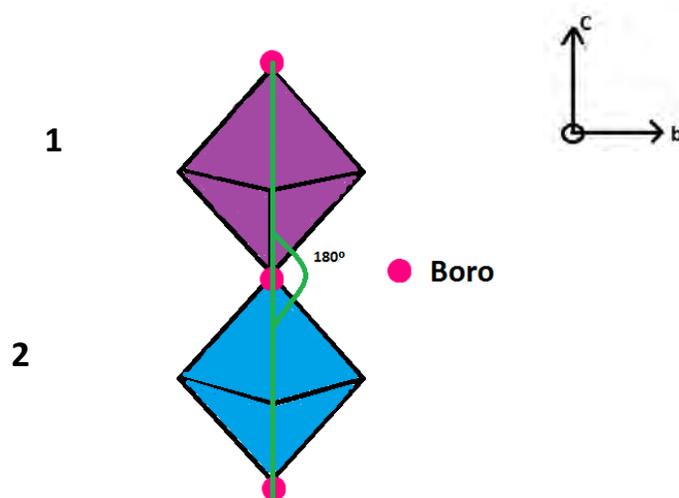


Figura 4.11: Ángulo para determinar el canteo.

Tabla 4.4: Distancia entre los iones Mo-B en el cristal.

X	0.000	0.025	0.050	0.075
Distancia de los iones (Å)				
Mo-B				
(1)	2.369(1)	2.369(1)	2.367(4)	2.365(0)
(2)	2.391(1)	2.391(1)	2.389(3)	2.387(0)

En la tabla 4.4 se muestra la distancia entre los iones Mo-B en el cristal. Se observa que la distancia de los iones Mo-B disminuye conforme aumenta la concentración de W; considerando las tablas 4.3 y 4.4, dado que estamos sustituyendo un átomo de Mo por uno de W siendo, siendo 0.73 Å [47] y 0.74 Å [47] sus radios iónicos respectivamente, se ve claramente afectado ese enlace ((Mo,W)-B).

En la gráfica 4.12 se observa el comportamiento de los parámetros de la unidad asimétrica, a, c y el volumen de la celda en función de la concentración de tungsteno en el sistema $\text{Mo}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{B}$. Se observa que tanto el parámetro a como el c además del volumen disminuyen con respecto al contenido de tungsteno; debido a que el error asociado a los parámetros es del orden de 1×10^{-4} , los resultados obtenidos son muy confiables, y por tanto, las barras son tan pequeñas que se encuentran en el interior de las esferitas.

Figura 4.12: Parámetros de red a , c y volumen en función de la concentración de tungsteno en el sistema $\text{Mo}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{B}$.

4.3 Propiedades magnéticas.

En esta sección se determinó la temperatura crítica superconductor, partir de la magnetización para ZFC y FC del sistema $\text{Mo}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{B}$ ($x=0.000, 0.025, 0.050$ y 0.075). Los resultados se encuentran en las siguientes gráficas (4.13, 4.14, 4.15 y 4.16). El criterio para asignar la T_c dada una gráfica de magnetización en función de la temperatura (K), es tomar el primer valor de magnetización negativa, esto es, el punto a partir del cual se comporta como material diamagnético. En la gráfica

4.13 se muestra la magnetización para $x=0.000$; donde se reporta una $T_c= 6$ K; lo cual quiere decir que para temperaturas menores a 6 K la muestra tiene un comportamiento superconductor, y por tanto susceptibilidad negativa; por otro lado se reporta en la figura 4.18 la gráfica para la magnetización en función de la temperatura del Mo_2B con una temperatura crítica 5.85 K, se ve además de la transición de Mo_2B , una transición adicional asociada a $\alpha-MoB$, ya que esta muestra contiene esta fase como impureza medida con un equipo MPMS (Sistema de medición de propiedades magnéticas) aplicando un campo magnético de 50 Oe [15]; a diferencia de la muestra sintetizada en este trabajo, que tiene como impureza el Mo, no se observa una transición adicional debido a que la temperatura crítica es 1 K. Las medidas se realizaron hasta 2K debido a que es la temperatura mínima que puede medir el equipo. En la gráfica 4.14 ($X=0.025$), se observa que la temperatura crítica disminuyó a 4.5 K, siguiendo el mismo comportamiento en las gráficas 4.15 ($x=0.050$) y 4.16 ($x=0.075$), cuyas temperaturas críticas son $T_c= 4$ K y 3.8 K respectivamente. Por tanto, si aumenta la cantidad de tungsteno en el sistema la temperatura crítica disminuye como se muestra en la gráfica 4.17 lo cual es consistente con Engelhardt que obtuvo experimentalmente la temperatura crítica superconductor para W_2B de $T_c=3.18K$ y de $T_c=5.86K$ para el Mo_2B de los estudios de los diagramas de fase Mo-B y W-B. [11]

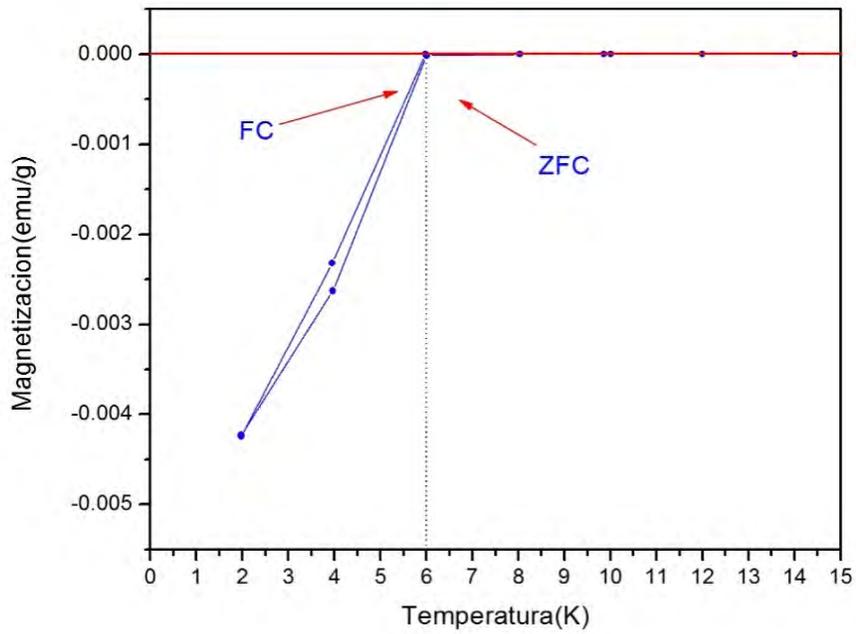


Figura 4.13: Magnetización del sistema $\text{Mo}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{B}$ ($x=0.000$).

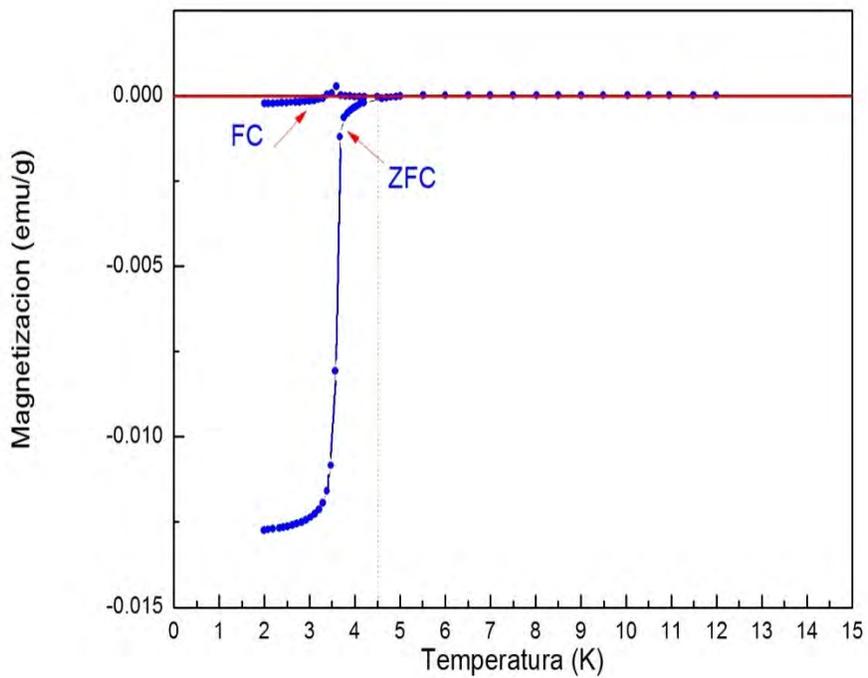


Figura 4.14: Magnetización del sistema $\text{Mo}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{B}$ ($x=0.025$).

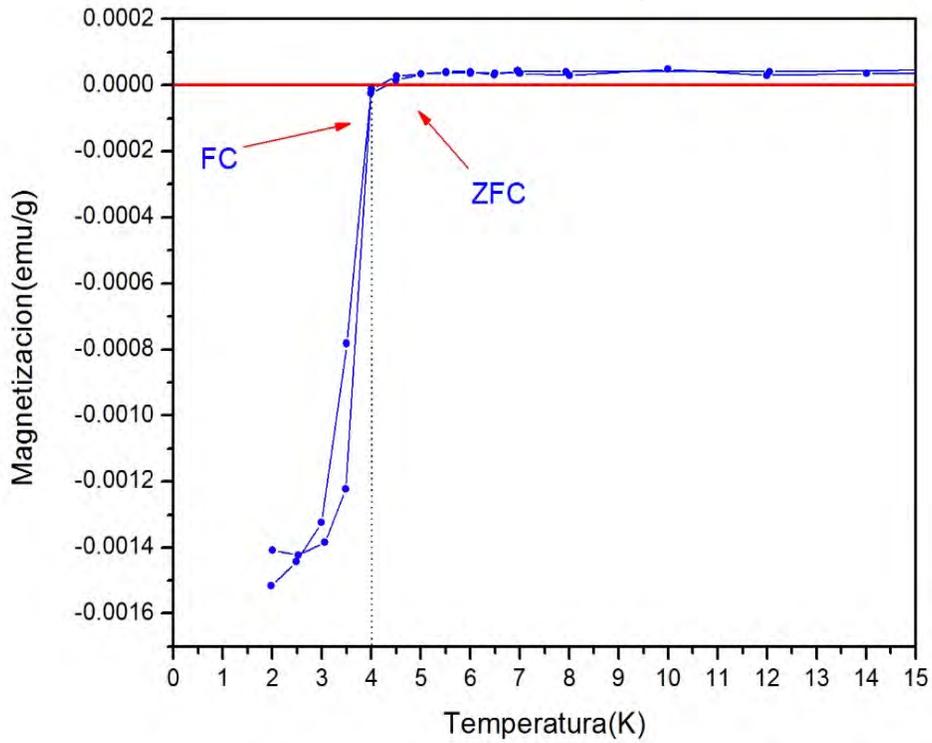


Figura 4.15: Magnetización del sistema $\text{Mo}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{B}$ ($x=0.050$)

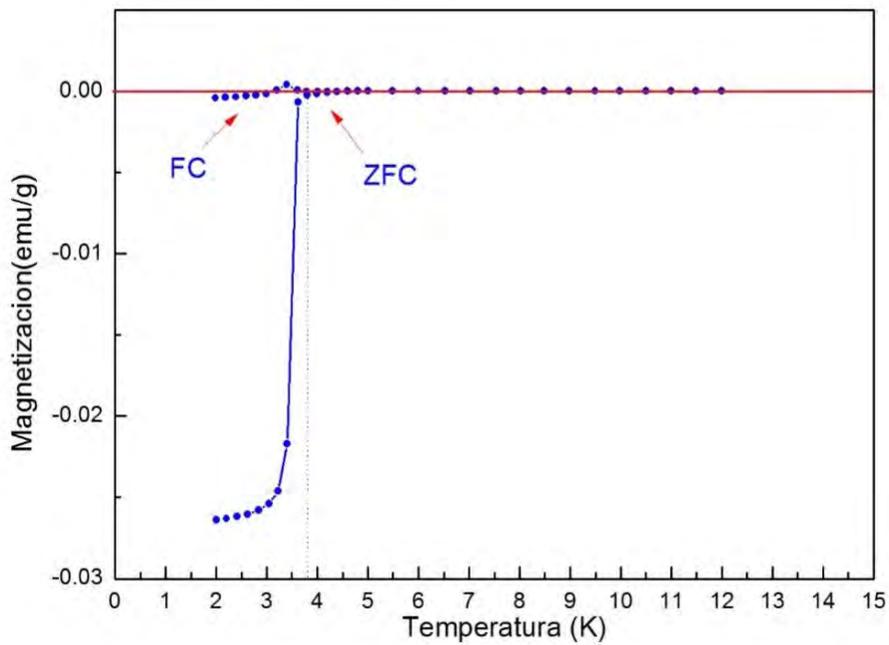


Figura 4.16: Magnetización del sistema $\text{Mo}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{B}$ ($x=0.075$)

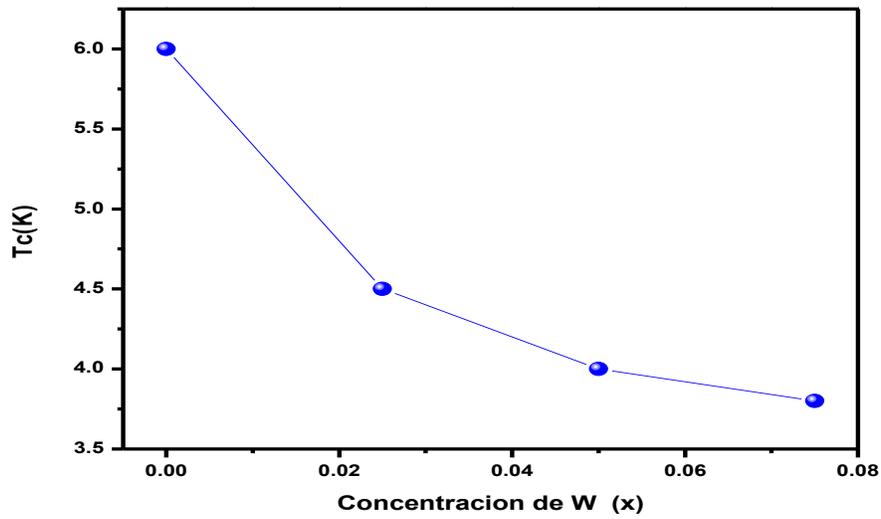


Figura 4.17. Gráfica de la temperatura crítica superconductora en función de la concentración de Tungsteno.

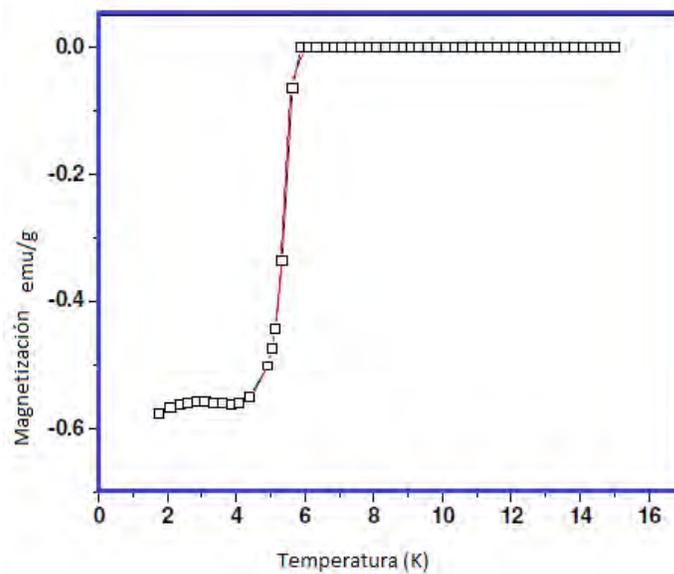


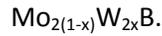
Figura 4. 18 Medición de la Magnetización contra temperatura del Mo_2B , presenta una T_c superconductora en 5.86 K. Se midió con ZFC (Enfriando con campo cero)[15].

4.4 Propiedades mecánicas y electrónicas.

La tabla 4.5 muestra los valores de las constantes para el sistema tetragonal $\text{Mo}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{B}$ en GPa, calculados utilizando la teoría de la densidad funcional y el funcional PW91 con el programa Materials Studio código CASTEP, se utiliza en los cálculos ondas planas definidas mediante 360 eV como energía de corte. Para el barrido de la zona de Brillouin en el cristal fue empleado una malla Monkhorst-Pack de $9 \times 9 \times 8$ puntos k. La matriz C_{ijkl} relaciona los esfuerzos que resultan de las deformaciones; dado que este sistema es tetragonal tiene seis constantes elásticas; también se muestran el módulo de bulto y de corte de las aproximaciones de Hill sirven como se muestra en el apéndice; para calcular la temperatura de Debye y finalmente conocer el valor de la constante electrón-fonón (λ); se observa que los valores de las constantes elásticas, los módulos de bulto, de corte y la temperatura de Debye son del mismo orden en magnitud que los valores reportados en la literatura por R Escamilla et al., para $x=0$ [19], calculados utilizando también el funcional PW91; los valores de los módulos de bulto y de corte son menores que los reportados, por tanto la temperatura de Debye calculada en este trabajo a partir de la ecuación (16) del capítulo tres es menor debido a que depende de los módulos de bulto y de corte de Hill como se ve en las ecuaciones (13-14) del apéndice y (12-13) del capítulo tres, y también del volumen de la celda unitaria, como ya se revisó anteriormente. En la misma tabla se observa que conforme aumenta el contenido de tungsteno en el sistema $\text{Mo}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{B}$ la temperatura de transición disminuye como se mostró en las gráficas de magnetización; es importante señalar que la constante electron-fonón λ calculada a partir de la expresión de Mcmillan vista en la ecuación (20) del capítulo tres también disminuye; recordando la teoría BCS donde la temperatura crítica disminuye si la densidad de

estados a nivel de fermi disminuye y por otro lado la teoría de Mcmillan dice que $\lambda \approx N(0)V$; entonces si disminuye la temperatura crítica también tiene que disminuir la constante electrón-fonón λ , como se ve en la tabla 4.5.

Tabla 4.5. Constantes elásticas, temperatura de Debye y constante electrón-fonón del sistema



x	0.000	0.025	0.050	0.075
C₁₁ (GPa)	481.9 ± 2.0 475[19]	477.2 ± 1.9	507.6 ± 1.7	513.4 ± 1.1
C₃₃ (GPa)	473.5 ± 3.3 455[19]	470.4 ± 1.7	502.3 ± 2.4	506.9 ± 3.0
C₄₄ (GPa)	134.5 ± 0.4 147[19]	132.6 ± 0.3	141.4 ± 0.3	141.1 ± 0.6
C₆₆ (GPa)	150.7 ± 0.8 163[19]	150.0 ± 3.3	160.4 ± 0.4	162.7 ± 0.7
C₁₂ (GPa)	164.3 ± 0.9 183[19]	160.9 ± 0.3	178.8 ± 1.0	183.8 ± 0.2
C₁₃ (GPa)	191.6 ± 2.2 200[19]	189.8 ± 1.0	206.7 ± 1.1	209.0 ± 1.4
B (GPa)	281.3 ± 1.1 286[19]	278.3 ± 0.6	300.2 ± 0.7	304.1 ± 0.7
G (GPa)	142.0 ± 1.1 146[19]	140.80 ± 0.6	149.1 ± 0.7	149.8 ± 0.7

θ_D (K)	471.74	464.43	473.48	469.71
	477[19]			
T_c (K)	6	4.5	4	3.8
λ	0.7304	0.6787	0.6562	0.6495

4.5 Densidad de estados electrónicos (DOS).

Las propiedades electrónicas de los boruros han sido muy estudiadas, en particular se han hecho cálculos de la densidad de estados electrónicos (DOS) del: Mo_2B y W_2B . Los estudios se han llevado a cabo usando el código WIEN2k [48], VASP [49,50] y CASTEP [51,52]. Los cálculos presentados en este trabajo fueron realizados empleando el software de Cambridge Serial Total Energy con el código (CASTEP), basado en la teoría de la densidad funcional (DFT) [53,54]. La funcional GGA-PW91 [55] se utiliza en los cálculos usando ondas planas con una energía de corte de 360 eV. Para el barrido de la zona de Brillouin en el cristal [56] fue empleado una malla tipo Monkhorst-Pack de $9 \times 9 \times 8$ puntos 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 y 10^{-4} Å para el desplazamiento máximo.

En la figura 4.19 el compuesto Mo_2B , las contribuciones entre las energías de -6.0 a -11.0 eV y -6.0 a -1.0, corresponden a los estados B 2s y B 2p, respectivamente. Cerca del nivel de Fermi, la densidad de estados electrónicos está dominada por los estados Mo 4d; por tanto, el estado metálico se debe a la contribución de Mo 4d. Por otra parte, de -6.0 y -1,0 eV existe hibridación covalente entre los estados de Mo 4d - B 2p como lo muestra la figura 4.18; lo cual es consistente con lo reportado por R Escamilla et al., [19], que calcula la densidad de estados electrónicos de Mo_2B al

nivel de Fermi ($T=0$), resaltando que la contribución mayoritaria es de los orbitales 4d del molibdeno; ya que el molibdeno es un elemento de transición, tal como lo explica Sutton [38].

El efecto de la sustitución de los átomos de Mo por W, se ve reflejado sobre la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi $N(E_f)$, esto debido a que la configuración electrónica del tungsteno tiene en la capa d menos electrones que el molibdeno, esto es, el molibdeno (Número Atómico 42), su configuración electrónica $Kr4d^55s^1$ y el tungsteno (Número atómico 74), su configuración electrónica $Xe4f^{14}5d^46s^2$, la capa d en el tungsteno esta mas vacía; por tanto la contribución de los orbitales d, será menor conforme aumente el contenido de tungsteno en el sistema $Mo_{2(1-x)}W_{2x}B$. El comportamiento es el siguiente respecto a $x = 0.000$: para $x = 0.025$ disminuye 2.36%, 4.73% para $x = 0.500$, y para $x = 0.075$, 6.21% como se ve en la figura 4.19.

Figura 4.19. Densidad de estados electrónicos del sistema $\text{Mo}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{B}$ ($x=0.000$), (a) muestra la densidad de estados electrónicos total a nivel de Fermi ($T=0$ K), (b) Se grafica la densidad de estados electrónicos del molibdeno ($T=0$ K), y (c) Densidad de estados electrónicos ($T=0$ K) para el Boro.

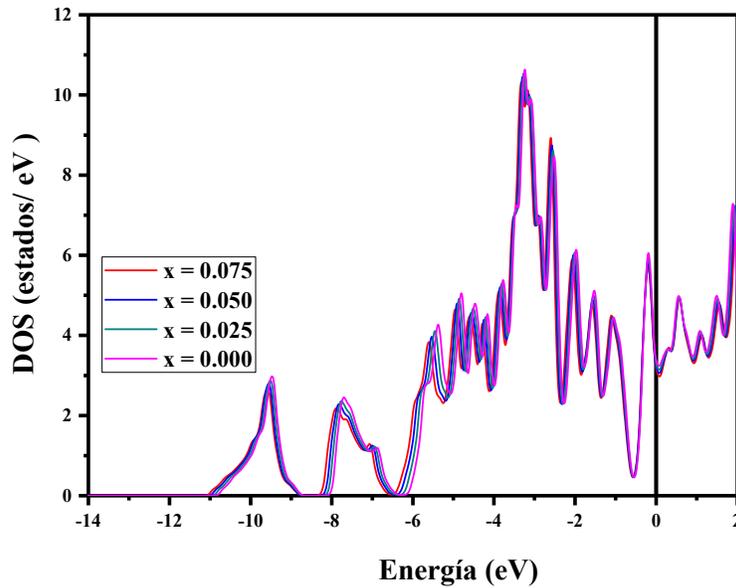


Figura 4.20. Densidades de estados electrónicos del sistema $\text{Mo}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{B}$.

En la figura 4.20 se pueden ver las densidades electrónicas de cada una de las concentraciones para el sistema $\text{Mo}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{B}$ ($x=0.000, 0.025, 0.050$ y 0.075), se observa que conforme aumenta la concentración de tungsteno la DOS disminuye. En la figura 4.21 se graficó la temperatura crítica (eje de las ordenadas izquierdo) en función del contenido de W, y la densidad de estados electrónicos (DOS) (eje de las ordenadas derecho) en función del contenido de W; se observa que la T_c y la DOS disminuyen conforme aumenta el contenido de W, debido a que en la teoría BCS

$$T_c = 1.14\omega_D \exp\left[-\frac{1}{N(0)V}\right]$$

entonces, si la densidad de estados electrónicos disminuye la temperatura también disminuye; considerando el potencial de interacción V constante.

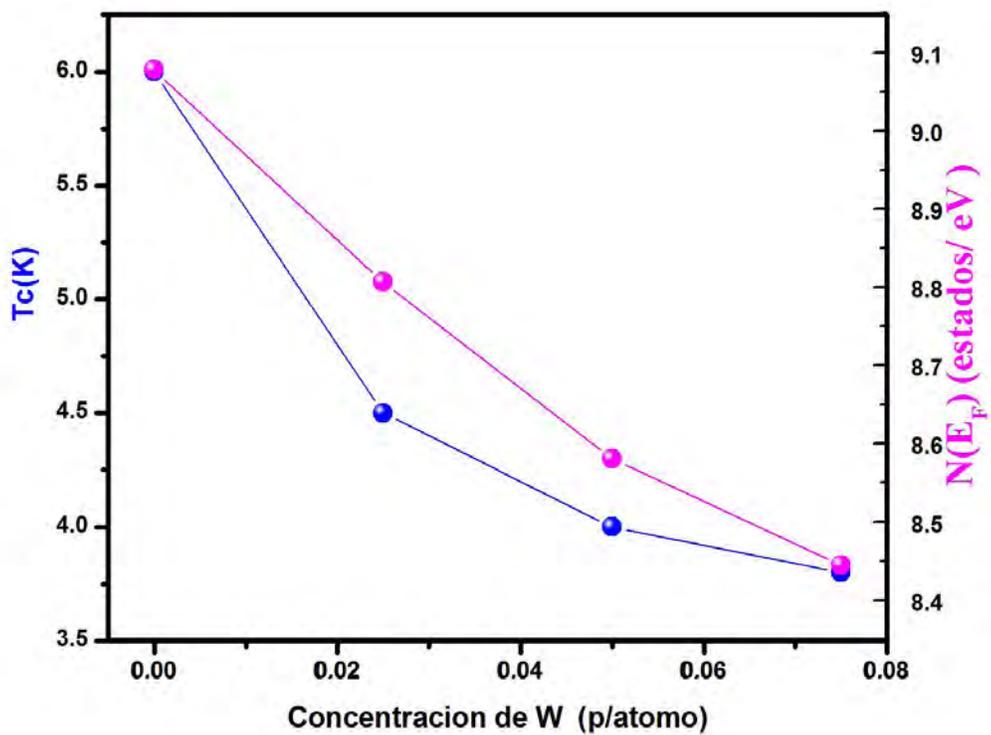


Figura 4.21. Densidad de estados electrónicos y temperatura crítica del sistema $\text{Mo}_{2(1-x)}\text{W}_{2x}\text{B}$.

Conclusiones.

- Se sintetizaron las muestras del sistema $\text{Mo}_{2(1-x)}\text{W}_x\text{B}$ para $x=0.000, 0.025, 0.050, 0.075$ por horno de arco usando exceso de boro en los cálculos estequiométricos ya que al fundir en el horno de arco éste se evaporaba; por tanto sin éste exceso se favorecía la formación de la fase Mo_2B_5 ; en lugar de la fase buscada Mo_2B ($x=0$)
- Resultados de difracción de rayos x muestran que todas las concentraciones estudiadas presentan molibdeno como impureza.
- Como consecuencia de la sustitución de Mo por W se observa una disminución de los parámetros de red a y c , y por lo tanto del volumen de la celda unitaria. La distancia entre los iones Mo-B en los octaedros (1) y (2) disminuye conforme aumenta la concentración de tungsteno.
- Mediciones de magnetización en función de la temperatura muestran que conforme se incrementa la concentración de tungsteno la temperatura de transición al estado superconductor disminuye, como lo reporta Engelhardt [11].
- Dado que en el sistema $\text{Mo}_{2(1-x)}\text{W}_x\text{B}$ para $x=0.000, 0.025, 0.050, 0.075$ la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi $N(E_F)$ y las mediciones experimentales de temperatura crítica disminuyen conforme se incrementa el contenido de tungsteno, se consideran que estos superconductores son tipo BCS.
- Finalmente, a partir de la ecuación de McMillan se determinó la constante de acoplamiento electrón-fonón (λ), nuestros resultados indican que conforme se incrementa la

concentración de tungsteno el valor de la constante electrón-fonón disminuye de 0.73 a 0.64, lo cual sugiere que son superconductores con una constante electrón-fonón tipo intermedio.

Apéndice.

1. Teoría de la Densidad Funcional (DFT)

Definamos una función y un funcional

Una función de una función $F = f(g) = f(g(r))$ $g = f(r)$

Un funcional es una regla para ir de una función a un número.

La idea fundamental de la teoría es resolver de una forma alternativa la ecuación de Schrödinger, para calcular la energía de un sistema de partículas a partir de su densidad, en vez de utilizar las funciones de onda de cada uno de los electrones que componen el sistema de estudio. Es más sencillo hacer cálculos a partir de la densidad ya que las funciones de onda dependen del número de partículas y el funcional de la densidad sólo depende de las coordenadas.

Nota: No se conoce la forma exacta del funcional, por lo que se proponen funcionales que dan buenos resultados.

Hartree-Fock incitaron la idea de utilizar la densidad en vez de las funciones de onda, ya que después de resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, propone considerar un gas de electrones homogéneo formado por N electrones, por tanto la densidad en cualquier punto será constante; las funciones de onda de los electrones son ondas planas; y utiliza las soluciones de un sistema no interactuante para calcular la energía cinética y la energía de intercambio y correlación, de donde se concluye, que son proporcionales a la densidad; por lo que es posible considerar que la variable fundamental del problema sea la densidad en vez de las funciones de onda.

Considerando la idea anterior Hohenberg y Kohn mostraron que la energía es un funcional de la densidad a través de la siguiente ecuación:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int dr \rho(r) V(r) \quad (1)$$

$F[\rho]$ Es un funcional universal que contiene la energía cinética $T[\rho]$ y la interacción entre electrones $V_{ee}[\rho]$, ρ donde es la densidad.

Posteriormente calcularon que la densidad electrónica en el estado base minimiza el funcional de la energía $E[\rho]$. El problema hasta ahora es que no se conoce la forma de $F[\rho]$. Adicionalmente demostraron que es posible obtener la información de la función de onda a partir de la densidad y posteriormente el hamiltoniano del sistema.

Más adelante Kohn y Sham aproximaron el funcional universal $F[\rho]$ considerando un gas de electrones libres siguiendo la idea de Hartree-Fock y Hohenberg y Kohn. Para poder encontrar el funcional, pensaron en un sistema formado por electrones que no interactuaban, es decir un sistema de juguete. Esto puede ser representado por un determinante de Slater (método para generar funciones de onda antisimétricas dado que los electrones se comportan como fermiones y tiene espín semi-entero) cuyos elementos son funciones que representan a cada uno de los electrones. Así la energía cinética corresponde a la suma de las energías cinéticas individuales T_s , se escribe como sigue:

$$T_s = \sum_{i=1}^N \int dr \phi_i^*(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2\right) \phi_i(r) \quad (2)$$

Donde $\phi_i(r)$ son las ondas planas que ya habían propuesto Hartree-Fock, y la densidad electrónica a la suma de las funciones de onda.

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \rho_i(r) \sum_{i=1}^N \phi_i^*(r) \phi_i(r) \quad (3)$$

Debido a que el sistema de juguete no es lo que sucede en realidad, es decir que los electrones tienen que interactuar de alguna manera, propusieron un término adicional que describiría la interacción entre los electrones que sería de tipo Coulomb.

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \quad (4)$$

Por lo que el funcional universal se convierte en:

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (5)$$

En donde V_{ee} que es el potencial de interacción de los electrones, que tiene dos contribuciones, por un lado la interacción tipo Coulomb $J[\rho]$, y E_{xc} que es el funcional de intercambio y correlación, y la energía cinética será la suma de las energías cinéticas individuales T_s ; así el funcional de correlación e intercambio $E_{xc}[\rho]$ se define como:

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (6)$$

Como todavía no se conoce explícitamente el funcional de correlación e intercambio, es necesario aproximarlos. La clasificación a estas aproximaciones se puede encontrar en la escalera de Jacob definida por John. P. Perdew [47]. La primera aproximación para este funcional se conoce como Aproximación de Densidad Local (LDA) y consiste en suponer que en cada punto del gas de electrones homogéneo propuesto por Hartree-Fock, la energía de intercambio y correlación depende sólo de la densidad en ese punto como se ve en la siguiente ecuación:

$$E_{xc}^{LDA} = \int dr \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \quad (7)$$

Existen aproximaciones más sofisticadas para el funcional de intercambio y correlación, estas se conocen como Aproximaciones de Gradiente Generalizado.

$$E_{xc}^{GGA} = \int f(\rho, \nabla \rho) dr \quad (8)$$

Estas son semilocales, ya que consideran en cada punto del gas de electrones homogéneo el valor de la densidad y su gradiente. Un ejemplo representativo de esta aproximación es el funcional

reportado por Perdew, Burke y Ernzerhof, el cual ha motivado a varias revisiones y mejoras. Para algunas propiedades estas aproximaciones dan mejores resultados que LDA, en particular para geometrías moleculares y energías del estado fundamental, aunque para otras no representan una mejora significativa.

2. Aproximaciones de Voigt y Reuss

Voigt 1928. [44] Propone un cálculo promedio de todas las posibles orientaciones del cristal. Expresando el esfuerzo σ en un cristal en términos de la deformación ϵ que es uniforme en todo el cristal, es decir $\sigma(\epsilon)$, y posteriormente calcula el módulo de bulto B_V y el de corte G_V utilizando la matriz C_{ij} como se ve en las siguientes expresiones:

$$B_V = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + \frac{2}{9}(C_{12} + C_{23} + C_{13}) \quad (9)$$

$$G_V = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - \frac{1}{15}(C_{12} + C_{23} + C_{13}) + \frac{1}{5}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (10)$$

Reuss 1929. [44] Expresa la deformación en términos del esfuerzo que es uniforme en todo el cristal, es decir $\epsilon(\sigma)$, calcula el modulo de bulto B_R y el de corte G_R utilizando la matriz S_{ij} , en ecuación es:

$$\frac{1}{B_R} = (S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{23} + S_{13}) \quad (11)$$

$$\frac{1}{G_R} = \frac{4}{15}(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - \frac{4}{15}(S_{12} + S_{23} + S_{13}) + \frac{1}{5}(S_{44} + S_{55} + S_{66}) \quad (12)$$

Se ha encontrado en los resultados experimentales que los valores de de los esfuerzos y deformaciones están entre los dos; por lo que Hill y Bishop [44] propone un promedio en 1951 para los módulos de corte y de bulto, como lo muestran las ecuaciones (13) y (14); que fue utilizado en este trabajo para el cálculo de la temperatura de Debye.

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (13)$$

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (14)$$

Bibliografía.

- [1] Nagamatsu J., Nakagawa N., Muranaka T., Zenitani Y., Akimitsu J., Nature, Volume 410, (2001) 63-64
- [2] Finnemore D.K., Ostenson J.E., Budko S.L., Lapertot G., Canfield P.C., Physical Review, Letters 86, 11, (2001) 2420.
- [3] Bugoslavsky Y., Perkins G.K., Cohen L.F., Caplin A.D., Submitted to Nature, (2001)
- [4] Kambara M., Hari Babu N., Sadki E.S., Cooper J.R., Minami H., Cardwell D.A., Campbell A.M., Inoue I.H., Supercond. Science and Technol. 14, 2001, L5-L7
- [5] Lorentz B., Meng L., Xue Y.Y., Chu C.W., Physical Review, B64, (2001) 052513.
- [6] Kang W.N., Jung C.U., Kijoon H.P., Park Min-Seok, Lee S.Y., Kim Hyeong-Jin, Choi Eun-Mi, Kim Kyung Hee, Kim Mun-Seog, Lee Sung-Ik, Appl. Physical Letters, 79, (2001) 982.
- [7] Slusky J.S., Khalifah P., Inumaru K., Haas M., Nature, 410, (2001) 186-189
- [8] Kiessling R, J. Electrochem. Soc. 98, (1951), 166,
- [9] Brewer L, D.L. Sawyer, D.H. Templeton, C.H. Dauben, J.Am. Ceram. Soc. 34,(1951) 173
- [10] Juretschke H.J, Steinitz R, J.Phys.Chem. Solids 4, (1958) 118.
- [11] Engelhardt J. J, Physical Review, 179-2, (1969) 452-458
- [12] Materiales y procesos avanzados. Materiales de Alta tecnología. Francisco Javier Melero Columbrí. Tecnología y Gestión de la Innovación. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 36-37.
- [13] Geballe T.H, Matthías B. T, Corenzwit E, and Hull G. W, Journal Physical Review Letters, 8- 8, (1962) 313.
- [14] Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo. Gunnar Nordberg. Metales: propiedades químicas y toxicidad. Pág. 49
- [15] Transition Metal Borides: Synthesis, Characterization and Superconducting Properties. Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt. 2013
- [16] Kiessling R, Acta chemica Scandinavica, 1, (1947)893-916.
- [17] Havinga E. E, H. Damsma H., Hokkeling P, Journal of the Less Common Metals, 27, (1972) 169-186.

- [18]S.-H. Cai and C.-W. Liu, International Journal of Quantum Chemistry, 64, (1997), 459-472.
- [19]Escamilla R, Carvajal E, Cruz-Irisson M, Romero M, Gomez R, Marquina V, Galván D. H, Durán A, Journal of Molecular Structure, 1125 (2016) 350-357.
- [20]Martienssen W, Warlimont H and Springerlink (Online service) in Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, (2005) 695-704.
- [21]Kiessling R, Acta Chemica Scandinavica, Volume 1, 1947, 893-916.
- [22]Post B and Glaser F.W, Journal of Chemical Physics, 20, (1952), 1050-1051.
- [23] www4.tecnun.es/asignaturas/PFM_Mat/Prog/Supercv2.pdf
- [24]Superconductividad. Georgina Olivares, Beatriz González, Iván Rosado, Hipólito García, Christian Morán, 2005. 1-22.
- [25] Baquero R, Rev. Acad. Colomb. Cienc. 38(Supl):2014, 18-33
- [26] www4.tecnun.es/asignaturas/PFM_Mat/Prog/Supercv2.pdf
- [27] Bardeen J, Cooper L.N, y Schrieffer J.R, (1957). Theory of Superconductivity. Physical Review, Vol. 108, Issue 5. doi: 10.1103/PhysRev.108.1175.
- [28] Electromagnetismo Aplicado. M A Plonus. Editorial Reverté S.A. 75-76
- [29] M en C. Martín Romero Martínez."Estudio de la estructura cristalina y propiedades magnéticas y electrónicas del sistema Nb₂AC (A= Sn, S, In)". 2012
- [30] Cien Años de Superconductividad. Leopoldo García Colín Scherer, José Luis del Río Correa. Coordinadores. México 2013. El Colegio Nacional 70 aniversario.
- [31] Navarro O, Chavira E, Espinosa J. E. Revista Mexicana de Física 45 Suplemento 1, (1999) 81-84
- [32] McMillan W. L. Physical Review 167-2, (1968)331
- [33]Fundamentos de la teoría electromagnética. Tercera Edición. John R. Reitz. 212-215
- [34] Introduction to Electromagnetic Theory a Modern Perspective. Tai L Chow. Jones and Bartlett Publishers.
- [35]<http://www.ual.es/~mnavarro/Tema%206%20%20Elasticidad.pdf>
- [36]Metalurgia mecánica. José Luis González. Limusa. Noriega Editores.
- [37] Introducción a la mecánica de los sólidos. C. Lázaro. Capítulo 4. Ecuaciones constitutivas.

- [38]Estructura electrónica de Materiales. Adrian Sutton. Pág. 58
- [39]www.upct.es/~minaeees/difraccion_rayosx.pdf
- [40]www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6216/28anexo1.PDF?sequence=28
- [41]Ing. Física Amaranta Anahí Castro Espinoza. “Propiedades electrónicas del compuesto Superconductor $\text{Li}_2\text{Pd}_{3-x}\text{D}_x\text{B}$ con $\text{D}=\text{Ag}, \text{Cu}$ ”. 2014.
- [42]Centro de Investigación en Energía. Universidad Nacional Autónoma de México. Introducción al Método Rietveld. Ma. Luisa Ramón García. Septiembre de 2007.
- [43]Zhao Xu-Shan, Shang Shun-Li, Liu Zi-Kui, Shen Jian-Yun, Journal of Nuclear Materials, 415, (2011) 13-17.
- [44]Hill R, Proceedings of the Physical Society, Section A, 65, (1952)349-354
- [45]Perdew J. P, Chevary J. A, and Vosko S.H, Koblar A. J, Pederson M. R, and Singh D.J, Physical Review B, 46, (1992) 6671-6687.
- [46]Yang Z , Wang X, Liu L , Yang S, Su X, Solid State Sciences, 13, (2011) 1604-1607.
- [47]“Revised effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides” Acta Crystallographica Section A, volume 32, number 5, 1976, pp. 751-767.
- [48]Schwarz K, Journal of Solid State Chemistry, 176-2, (2003), 319-328.
- [49]Kresse G and Furthmüller J, Physical Rev. B, 54, (1996) 11169
- [50]Kresse G and Joubert D, Physical Review B, 5, (1999)1758
- [51]Clark S. J, Segall M.D, Pickard C. J, Hasnip P.J, Probert M.J, Refson K, Payne M. C, Z. Kristallogr., 220 (2005) 567
- [52]Segall M. D, Lindan P. J. D, Probert M. J, Pickard C. J, Hasnip P. J, Clark S. J, Payne M. C, J Phys.: Condensed Matter, 14 (2002) 2717
- [53]Kohn W., Sham L.J, Physical Review A, 140, (1965), 1133
- [54]Payne M.C, Teter M.P, Allan D.C, Arias T.A, Joannopoulos J.D.J, Rev. Mod. Phys., 64, (1992) 1045
- [55]Perdew J.P, Burke K, Ernzerhof M, Physical Review Letters, 77 (1996) 3865
- [56]Monkhorst H.J, Pack J.D, Physical Review B, 13, (1976)5188