



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales.

Facultad de Ciencias.

“Estudio teórico-experimental del compuesto Nb_2SnC por efecto de la sustitución de Carbono por Boro $Nb_2SnC_{(1-x)}B_x$ y por deficiencias de Carbono $Nb_2SnC_{(1-x)}$ ”

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES.

PRESENTA:

M. EN C. KARLA LORENA SÁNCHEZ SÁNCHEZ.

TUTOR PRINCIPAL:

DR. MARTÍN ROMERO MARTÍNEZ.
Facultad de Ciencias. UNAM

COMITÉ TUTOR:

DRA. REBECA SOSA FONSECA.
Universidad Autónoma Metropolitana. Iztapalapa.

DR. RAÚL ESCAMILLA GUERRERO.
Instituto de Investigaciones en Materiales. UNAM

Ciudad de México abril del 2022.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS.

- Quiero agradecer a mi esposo Daniel Payró porque siempre me ha apoyado e impulsado para realizar este proyecto, desde que ingresé al doctorado siempre confió en mí, incondicionalmente.
- A mis pequeños Daniel y Karla por sus alegrías, y, porque fueron pacientes y comprendieron que mamá tenía que trabajar para concluir satisfactoriamente esta etapa.
- A mis padres que siempre estuvieron al pendiente de mí.
- Al Dr. Martín Romero Martínez porque me ha guiado en todo este trayecto y fue mi asesor principal del doctorado. Gracias por tu paciencia.
- A la Dra. Rebeca Sosa Fonseca por sus innovadoras aportaciones al proyecto y por formar parte del comité tutor.
- Al Dr. Raúl Escamilla por sus consejos y recomendaciones para mejorar de manera óptima el desarrollo de este proyecto.
- Al Dr. Federico González García por apoyarme con las mediciones de los difractogramas dentro del laboratorio de Difracción de Rayos X de la UAMI.
- A la M. en C. Adriana Tejeda Cruz por el apoyo a la interpretación de los difractogramas.
- Al CONACYT por la beca que me proporcionó con número de CVU 553762 para realizar mis estudios de doctorado.

ÍNDICE.

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS.....	6
---------------------------------	---

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.

1.1) Introducción.....	11
1.2) Motivación.....	14
1.3) Objetivos e hipótesis.....	16
1.4) Síntesis de las fases superconductoras M_2AX	18
1.4.1) Nb_2SnC	19
1.4.2) Estudio de la disminución de carbono en el sistema $Nb_2SC_{(1-x)}$	22
1.4.3) Nb_2SnC y Nb_2SC	24
1.5) Estructura cristalina.....	26
1.6) Teoría de la Funcional de la densidad.....	29
1.6.1) Aproximación de Born-Oppenheimer.....	29
1.6.2) Teoría de Hohenberg-Khon.....	31
1.6.3) Método de Khon-Sham.....	34
1.6.4) Método de cálculo.....	39
1.6.5) Ventajas y Desventajas de DFT.....	40
1.6.6) Aproximación de la densidad local (LDA).....	40
1.6.7) Aproximación del Cristal Virtual (VCA Virtual Crystal Aproximation).....	42
1.6.8) Pseudopotenciales.....	42
REFERENCIAS.....	45

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA.

2.1) Técnicas de Síntesis de las fases MAX.....	48
2.2) Difracción de Rayos X en polvos (DRX).....	51
2.2.1) Refinamiento de Rietveld.....	54
2.2.2) Criterios de ajuste para el refinamiento.....	56

2.3) Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	59
2.3.1) Principio físico de la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	60
2.4) Propiedades elásticas.....	62
2.5) Temperatura de Debye.....	65
2.6) Densidad de estados electrónicos.....	66
<i>REFERENCIAS</i>	68

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL DEL SISTEMA Nb₂SnC_(1-x).

3.1) Síntesis del sistema Nb ₂ SnC _(1-x)	71
3.2) Difracción de Rayos X y estudio de la estructura del sistema Nb ₂ SnC _(1-x)	74
3.3) Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) del sistema Nb ₂ SnC _(1-x)	75
<i>REFERENCIAS</i>	77

CAPÍTULO 4. CÁLCULOS EN DFT DEL SISTEMA Nb₂SnC_(1-x)B_x.

4.1) Introducción.....	78
4.2) Parámetros del cálculo.....	79
<i>REFERENCIAS</i>	81

CAPÍTULO 5. RESULTADOS DEL SISTEMA Nb₂SnC_(1-x).

5.1) Estructura cristalina y refinamiento por el método de Rietveld del sistema Nb ₂ SnC _(1-x)	84
5.2) Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) del sistema Nb ₂ SnC _(1-x)	90
5.3) CONCLUSIONES.....	101
<i>REFERENCIAS</i>	102

CAPÍTULO 6. RESULTADOS DEL SISTEMA Nb₂SnC_(1-x)B_x.

6.1) Estudio de la estructura cristalina.....	104
6.2) Estabilidad y propiedades mecánicas.....	106
6.3) Curvas de dispersión y densidad parcial de estados fonónicos	110
6.4) Propiedades electrónicas.....	112

6.5) CONCLUSIONES.....	117
6.6) CONCLUSIONES GENERALES.....	118
<i>REFERENCIAS</i>	119

ÍNDICE.

FIGURAS.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

Figura 1.1 Ciclo de carga y descarga batería ion litio cuyo ánodo es el Nb ₂ SnC.....	14
Figura 1.2 Difractograma de rayos X de la fase sintetizada por Bortolozzo <i>et. al</i> [5] a presión a) Ambiente. b) 2.5 GPa.....	21
Figura 1.3. Estructura cristalina de la fase Nb ₂ SnC.....	27
Figura 1.4. Simetría hexagonal de los átomos de C.....	28
Figura 1.5. Parámetros de red, la distancia d _{NbC} y el parámetro z _{Nb} de la fase Nb ₂ SnC.....	28
Figura 1.6 Ciclo autoconsistente de Khon-Sham.....	38

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

Figura 2.1. Elementos de un tubo de rayos X.....	51
Figura 2.2. Demostración de la ley de Bragg.....	53
Figura 2.3. El principio de XPS.....	62

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Figura 3.1. a) Mufla marca <i>Furnace</i> 48000 b) Interior de la mufla.....	73
Figura 3.2. Difractómetro <i>Bruker D 8 Advance</i>	74
Figura 3.3. <i>VG Microtech ESCA2000 Multilab</i>	76

CAPÍTULO 5. RESULTADOS DEL SISTEMA Nb₂SnC_(1-x).

Figura 5.1. Difractogramas de rayos X del sistema Nb ₂ SnC _(1-x)	85
Figura 5.2. Difractograma de rayos X del sistema Nb ₂ SnC _(1-x) medido desde el ángulo 36°	86

Figura 5.3. Refinamiento del sistema $Nb_2SnC_{(1-x)}$ ($x=0.00$).....	86
Figura 5.4. Refinamiento del sistema $Nb_2SnC_{(1-x)}$ ($x=0.10$).....	87
Figura 5.5 Refinamiento del sistema $Nb_2SnC_{(1-x)}$ ($x=0.25$).....	87
Figura 5.6. Gráfica de parámetros de red y ángulo Nb-Sn-Nb normalizado.....	88
Figura 5.7. Estructura cristalina del compuesto Nb_2SnC	89
Figura 5.8. Espectro de deconvolución del orbital Nb $3d$ del sistema $Nb_2SnC_{(1-x)}$	91
Figura 5.9. Deconvolución del espectro de XPS de alta resolución del orbital Nb $3d$ del Nb_2SnC reportado por M Romero <i>et. al</i>	91
Figura 5.10. Espectro de XPS de alta resolución del orbital Nb $3d$ antes de la erosión GCIB, reportado por Ziqin Yang.....	92
Figura 5.11. Espectro de XPS de la capa superficial del Nb/C del orbital $3d$ reportado por E. G. Il'in.....	92
Figura 5.12. Espectros de XPS del orbital Nb $3d$ de las muestras Nb y NbC reportados por M. T. Marques.....	93
Figura 5.13. Espectros de XPS de óxido de niobio en el orbital Nb $3d$ ajustado por las cinco estequiometrias reportado por A. Darlinski y Halbritter.....	93
Figura 5.14. Espectro de deconvolución del orbital Sn $3d$ del sistema $Nb_2SnC_{(1-x)}$	94
Figura 5.15. Espectro de deconvolución del orbital C $1s$ del sistema $Nb_2SnC_{(1-x)}$	95
Figura 5.16. Volumen de la celda unitaria en función del contenido de Carbono en el sistema $Nb_2SnC_{(1-x)}$	98
Figura 5.17. Composición Elemental Relativa de Carbono en función del contenido en el sistema $Nb_2SnC_{(1-x)}$ por XPS.....	98
Figura 5.18. Volumen de la celda unitaria en función de la Concentración Relativa de C (%) en el sistema $Nb_2SnC_{(1-x)}$. por XPS.	99

CAPÍTULO 6. RESULTADOS DEL SISTEMA $Nb_2SnC_{(1-x)}B_x$

Figura 6.1 a) Parámetros de red y volumen de la celda unitaria normalizados. b) Enlaces normalizados del sistema $Nb_2SnC_{(1-x)}B_x$	105
Figura 6.2 a) Constantes elásticas (C_{ij}), b) Criterio de Pugh (G/B), radio de Poisson (ν) para el sistema $Nb_2SnC_{(1-x)}B_x$	110
Figura 6.3 a) Curvas de dispersión fonónica calculadas. b) Densidad parcial de estados fonónicos para Nb_2SnB y Nb_2SnC	111
Figura 6.4. Densidad total de estados electrónicos en función del contenido de Boro (x) en el sistema $Nb_2SnC_{(1-x)}B_x$	113
Figura 6.5. Estructura de Bandas para $Nb_2SnC_{(1-x)}B_x$ para $x=0.00$ y $x=1.00$	114
Figura 6.6 Densidad parcial de estados electrónicos en función del contenido de Boro (x) en el sistema $Nb_2SnC_{(1-x)}B_x$. a) $x=0.00$, b) $x=0.25$, c) $x=0.50$, d) $x=0.75$, e) $x=1.00$	116

TABLAS.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

Tabla 1.1. Aplicaciones de los compuestos MAX.....12

Tabla 1.2 Coordenadas de los átomos y posiciones de Wyckoff del compuesto Nb₂SnC.....26

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

Tabla 2.1. Longitudes características de Moseley.....52

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL DEL SISTEMA Nb₂SnC_(1-x).

Tabla 3.1. Características de los reactivos NbC, Nb, Sn y C.....72

CAPÍTULO 5. RESULTADOS DEL SISTEMA Nb₂SnC_(1-x).

Tabla 5.1 Resultados del Refinamiento del Rietveld del sistema Nb₂SnC_(1-x).....88

Tabla 5.2. Composición elemental relativa (%), las energías de enlace de los orbitales del sistema Nb₂SnC_(1-x).....96

Tabla 5.3. Energías de enlace y cambios químicos del sistema Nb₂SnC_(1-x)100

CAPÍTULO 6. RESULTADOS DEL SISTEMA Nb₂SnC_(1-x)B_x

Tabla 6.1. Parámetros de red, volumen de la celda unitaria, longitudes de enlace Nb-C/B y Nb-Sn del sistema Nb₂SnC_(1-x)B_x.....104

Tabla 6.2. Constantes elásticas (C_{ij}), criterio de Pugh (G/B) radio de Poisson (ν), la dureza (H_v), la temperatura de Debye (θ_D) para los compuestos Nb₂SnC_(1-x)B_x.....109

RESUMEN

El estudio de la estructura, propiedades vibracionales y elásticas de las fases del sistema $\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}\text{B}_x$, fue realizado usando cálculos de primeros principios utilizando la aproximación de la funcional de la densidad local. La sustitución de átomos de carbono por boro tiene como consecuencia el incremento de los parámetros de red y del volumen de la celda unitaria, esto se debe a que el boro (B) tiene un radio iónico mayor al del carbono (C). Las constantes elásticas (excepto C_{12}) y la dureza incrementan conforme aumenta el contenido de B en el sistema. De acuerdo con el criterio de Born, radio de Poisson y criterio de Pugh, las fases $\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}\text{B}_x$ son estructuralmente estables, metálicas y dúctiles. La densidad de estados fonónicos de Nb_2SnC y Nb_2SnB no muestran frecuencias fonónicas imaginarias en la zona de Brillouin; por tanto, el grupo espacial $P6_3/mmc$ es dinámicamente estable. La densidad de estados electrónicos en el nivel de Fermi incrementa debido a que aumentan los estados $2p$.

En el trabajo $\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}$ ($x=0.00, 0.10, 0.25$), la síntesis del sistema se llevó a cabo a través de la reacción en estado sólido en tubos de cuarzo sellados al vacío. Los resultados del Refinamiento de Rietveld muestran que el parámetro a y el volumen decrecen, el valor del parámetro c aumenta, esto es consecuencia del incremento del ángulo formado por Nb-Sn-Nb dentro de la celda unitaria. De los resultados de la espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X, se concluye que la energía de enlace del $\text{NbC}_{(1-x)}$ decrece conforme el contenido de carbono disminuye y la transferencia de carga se lleva a cabo del niobio Nb al carbono C debido a que éste último es más electronegativo.

CAPITULO 1. ANTECEDENTES.

1.1) Introducción.

Hace 35 años Nowotny y varios colaboradores comenzaron a estudiar nitruros y carburos isomorfos del Cr_2AlC intercambiando el metal de transición, sustituyendo Cr (Cromo) por V (Vanadio), Ti (Titanio), Nb (Niobio), Ta (Tántalo) o Zr (Zirconio) [1]. La fórmula general de este tipo de compuestos es: $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$, donde n puede tomar los valores $n = 1, 2, 3$; por tanto, las fases existentes en los compuestos MAX son M_2AX , M_3AX_2 , M_4AX_3 [2,3] respectivamente. Estos compuestos están formados por un metal de transición denotado como M, un elemento A que se encuentra dentro de los grupos 14-16 de la tabla periódica, por ejemplo Al, Ge, Si, S, Sn[4]; y finalmente X puede ser C (carbono), N (nitrógeno) o B (boro). En este trabajo se abordarán los compuestos M_2AX .

Los compuestos MAX son maquinables (facilidad de corte) en capas, conductividad eléctrica y térmica: entre 0.5 y 14×10^6 $(\Omega\text{cm})^{-1}$ y 10 a 40 W/mK respectivamente [5], dureza, resistentes a la oxidación y rígidos a altas temperaturas; además, son refractarios, corrosivos, de baja densidad, dado que las propiedades mencionadas son compatibles con las que caracterizan a los materiales cerámicos, éstos se consideran cerámicos, estas propiedades se pueden explorar en la búsqueda de nuevas fases de materiales con aplicaciones en la tecnología utilizada en la energía fósil [6]. Actualmente son utilizados para recubrimientos, sensores, contactos eléctricos para catálisis. Hay más de 70 fases MAX conocidas y este número sigue creciendo rápidamente debido a que continúa el desarrollo de nuevos métodos de síntesis en películas y materiales nanocristalinos [7-9]. Algunas fases son: Ti_3AC_2 (A= Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, As, S), Nb_2AC (A= Al, Ga, In, Sn, P, As), M_2SnC (Zr, Hf).

A continuación, se describen algunas aplicaciones de los compuestos MAX:

Tabla 1.1. Aplicaciones de los compuestos MAX.

Aplicación	Descripción
Sustituye al grafito en tratamientos a altas temperaturas	Conectores, calentadores, revestimientos de hornos, escudos rígidos, elementos de calefacción, industria de la construcción. La fase Ti_2AlC es más resistente al desgaste y a la oxidación [6].
Elementos de calentamiento.	A finales de la década 1990. Kanthal Corp obtiene la licencia MAX de la Universidad de Drexel, por la producción del calefactor basado en Ti_3AlC , su intervalo de operación es hasta 1350 C [6].
Combustión de gas.	Fabricación de Boquillas de quemador de gas para temperaturas inferiores a los 1400 C [6].

Respecto a las propiedades superconductoras de estos compuestos, a partir de los resultados reportados por Nowotny y hasta el año 2006, solo se habían estudiado el Mo_2GaC y Nb_2SC [10, 11]. Posterior a esta fecha, ocho nuevas fases superconductoras fueron reportadas: Nb_2SnC ($T_c = 7.8$ K [5]), Mo_2GaC ($T_c = 4$ K [10]), Nb_2SC ($T_c = 5$ K [11]), Nb_2AsC ($T_c = 2$ K [12]), Ti_2InC ($T_c = 3$ K [13]), Nb_2InC ($T_c = 7.5$ K [14]), Ti_2InN ($T_c=7.3$ K [15]), y Lu_2SnC ($T_c=5.2$ K [16]).

Existen otras fases M_2AX no superconductoras que se reportaron desde 1960 por Kudielka y Rohde, quienes sintetizaron los carbosulfuros de la forma M_2SC , donde $M= Ti, Zr$. En este trabajo se determinaron las estructuras cristalinas conocidas como fases H dada su simetría hexagonal [17] y grupo espacial $P6_3 / mmc$.

El primer trabajo donde se estudió la disminución de carbono en un compuesto superconductor MAX fue realizado en 1968 por Beckmann [18]; sintetizó el sistema Nb_2SC_x con $x = 1, 5/6, y 2/3$.

Más adelante, en 1999 K. Sakamaki *et al* sintetizaron más concentraciones de carbono en el sistema Nb_2SC_x [11] y estudia el comportamiento superconductor del sistema.

En el año 2006 se reporta la fase MAX Nb_2SnC superconductora sintetizada por primera vez por A.D. Bortolozzo *et. al* [5]. Existen diversos trabajos teóricos que reportan simulaciones de las propiedades estructurales, mecánicas y electrónicas de algunas fases MAX, tal es el caso del compuesto Nb_2SnC obtenido en el 2012 por M. Romero *et. al* [19] para estudiar el efecto de la presión en estas propiedades.

Un año más tarde nuevamente M. Romero *et.al* [20] sintetizaron los compuestos superconductores Nb_2AC (A= S, Sn), realizaron los primeros estudios de espectroscopía de fotoelectrones por rayos X para estudiar los orbitales atómicos, energías de enlace y el comportamiento superconductor de cada compuesto.

1.2) Motivación.

En esta tesis se realizó un estudio experimental sistemático sobre la estructura cristalina, orbitales atómicos y energías de enlace del sistema $\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}$. La idea fundamental de este trabajo fue realizar el primer estudio de los orbitales atómicos del Nb_2SnC considerando la disminución de carbono, tomando en consideración la aportación de Barsoum [21] quien reportó a través de estudios de XPS que la transferencia de carga ocurre de los átomos M a los átomos de C en las fases M_2AC .

Partiendo del hecho de que el único trabajo reportado que estudia la disminución de carbono en este tipo de compuestos ha sido realizado por Sakamaki *et al* [11] analizando la fase Nb_2SC_x , y además que la fase de nuestro interés por estudiar Nb_2SnC utilizada como ánodo en las baterías de ion litio para incrementar la capacidad específica y el número de ciclos de carga y descarga debido a las interacciones entre el estaño (Sn) y el litio (Li) como lo muestra la siguiente figura [22].

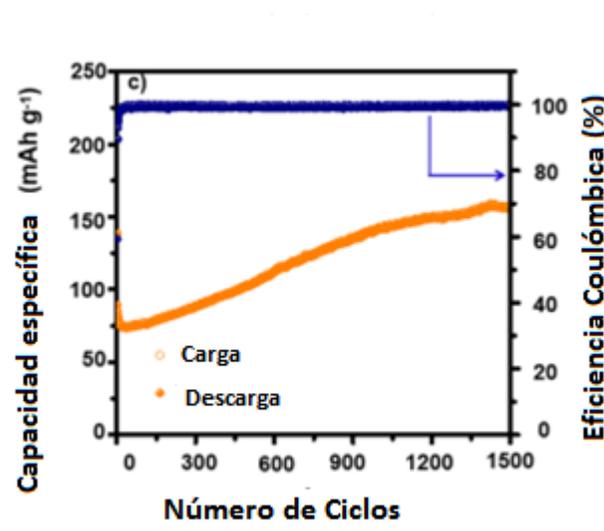


Figura 1.1 Ciclo de carga y descarga batería ion litio cuyo ánodo es el Nb_2SnC [22].

El estudio de vacancias de carbono en fase Nb₂SnC podría ofrecer resultados interesantes en la investigación de dichas baterías.

Considerando que el valor de la electronegatividad del estaño y del boro es muy similar, además, las configuraciones electrónicas del carbono $1s^2 2s^2 2p^2$ y boro $1s^2 2s^2 2p^1$ difieren por un sólo electrón, adicional a ello, se reportó el estudio de las propiedades estructurales, mecánicas, elásticas, electrónicas, térmicas y ópticas al sustituir carbono por boro en el Nb₂SC, es decir, el sistema Nb₂SC_(1-x)B_x [23]; surge la idea de realizar el estudio de los cálculos de las propiedades estructurales, electrónicas vibracionales y elásticas del sistema Nb₂SC_(1-x)B_x, para comparar que diferencias se observan al sustituir átomos de S por Sn.

1.3) Objetivos e hipótesis.

Objetivos Generales.

- Sintetizar y caracterizar el sistema $\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}$ ($x=0.00, 0.10, 0.25$). Estudiar la correlación de los cambios en la estructura cristalina, composición química y propiedades electrónicas en función del contenido de carbono.
- Realizar cálculos de primeros principios de los parámetros estructurales, propiedades electrónicas, elásticas y vibracionales de la solución sólida $\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}\text{B}_x$. ($x=0.00-1.00$, $\Delta x = 0.25$)

Objetivos particulares.

- Realizar la síntesis del sistema MAX $\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}$ ($x=0.00, 0.10, 0.25$) utilizando el método de reacción en estado sólido en tubos de cuarzo sellados al vacío.
- Realizar las mediciones de los orbitales atómicos del sistema $\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}$, energías de enlace y cambios químicos en función del contenido de carbono, a través de espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS).
- Optimizar la estructura cristalina del sistema $\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}\text{B}_x$ para estudiar los cambios en los parámetros de red, calcular la densidad de estados electrónicos, constantes elásticas, temperatura de Debye y densidad de estados fonónicos.

Hipótesis.

En este trabajo se estudia el efecto de la disminución de carbono en los parámetros estructurales, energías de enlace y composición química de las muestras del sistema $\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}$ ($x=0.00, 0.10, 0.25$). Se espera un decremento en los parámetros de red, que se vea afectada la transferencia de carga de Nb al C y que exista un cambio en la energía de enlace debido al decremento de la cantidad de carbono en el sistema $\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}$.

Respecto al estudio de las propiedades estructurales, electrónicas, elásticas y vibracionales de la solución sólida $\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}\text{B}_x$, se espera que los parámetros de red y el volumen de la celda unitaria se incrementen conforme aumente el contenido de boro en el sistema, ya que este elemento tiene un radio iónico mayor que el del carbono; en las propiedades electrónicas y vibracionales se espera que se vea afectada la densidad de estados electrónicos debido a que las configuraciones electrónicas del carbono y boro difieren por un solo electrón y que a pesar de esta diferencia la fase con el 100% de boro sea estable dinámicamente.

1.4) Síntesis de las fases superconductoras M_2AX .

La síntesis de las fases superconductoras tipo M_2AX . se realiza a través de la reacción en estado sólido; los elementos A son de temperaturas de bajo punto de fusión de 113 C hasta 232 C; caso contrario de los elementos M y X, cuyas temperaturas de fusión son mayores a los 2000 C. Considerando la volatilidad de los materiales de bajo punto de fusión y la formación de óxidos a temperatura ambiente, se inicia la reacción de los elementos en medios cerrados o en atmósferas controladas, al vacío, por ejemplo. Las reacciones en tubos sellados de cuarzo son muy útiles para los elementos volátiles, sensibles al aire, o cuando se desea obtener fases sin óxidos. La mayoría de los superconductores tipo M_2AX ya reportados se sintetizaron en tubos de cuarzo sellados al vacío o en atmósfera controlada, y, dependiendo de los elementos involucrados, se elige una temperatura de manera aproximada. A continuación, se realizará una descripción de los tratamientos térmicos para superconductores M_2AX .

En el caso de la fase Mo_2GaC [10] los autores la sintetizan durante 4 semanas a 850 C. Las fases Ti_2InC [13] y Ti_2InN [15] se sintetizan un día a 800 C y 900 C respectivamente, ambas sugieren un segundo tratamiento conservando la temperatura 96 horas. Las fases Nb_2InC [14] y Nb_2SnC [5] se sintetizan a temperaturas más altas, 1000 C durante 48 horas y 1200 C en 24 horas respectivamente; en ambas fases se realiza un segundo tratamiento a la misma temperatura; en el caso de la fase que involucra al indio (In) durante 120 horas y en la fase que contiene estaño (Sn) 48 horas. Dado que el azufre (S) es muy volátil, en la síntesis de la fase Nb_2SC [11] se proponen varios tratamientos: de menor a mayor temperatura, el primer tratamiento es a 450 C por 24 horas para eliminar el vapor de azufre y evitar que se rompa el tubo de cuarzo; en los tratamientos subsecuentes se incrementa la temperatura entre uno y otro, se temple en varios

medios, como en agua o aire, en cualquiera de los dos medios a presión atmosférica. La fase superconductora Lu_2SnC [16] es la única sintetizada bajo dos métodos: la primera parte de la síntesis se realizó por fusión en arco y posteriormente se recoció a 1100 C por varios días.

1.4.1) Nb_2SnC .

La fase Nb_2SnC fue sintetizada por primera vez por Bortolozzo *et. al* [5]; tiene simetría hexagonal y grupo espacial $P6_3/mmc$, los parámetros de red de la celda unitaria son $a=3.220 \text{ \AA}$ y $c=13.707 \text{ \AA}$. Estos autores reportan dos métodos de síntesis a presión atmosférica y alta presión, ambos descritos a continuación.

En el primer método se mezclan los polvos de los elementos Nb, Sn y C producidos en un mortero de ágata, son compactados dentro de un tubo de cuarzo sellado al vacío, y posteriormente son calcinados a 1200 C por 24 horas. Este proceso se repite, pero en esta ocasión se calcina por 48 horas (ver figura 1 a).

En el segundo método se parte de Nb, Sn y C, pero en esta ocasión, para homogenizar mejor los polvos se utiliza un aglutinante. Posteriormente se compactó en un disco de 6 mm de diámetro y 1 mm de altura, se calienta a 270 C por 4 horas para eliminar el aglutinante. Después se realiza la compresión a 2.5 GPa en un aparato tipo toroide, donde el disco se mete en un contenedor colocado dentro de una funda de grafito que actúa como horno de calefacción eléctrica. Después de la compresión la temperatura se sube a $523\pm 50 \text{ C}$, se mantiene en este valor por 30 minutos, se apaga el sistema de calefacción eléctrica y al cabo de 10 minutos la presión es liberada lentamente (ver figura 1 b).

Se llevó a cabo la identificación de las fases presentes en ambas muestras a través de la técnica de difracción de rayos X en polvos; únicamente la muestra sintetizada a alta presión es monofásica; en el caso de la muestra sintetizada a temperatura ambiente se observó una fase adicional identificada como NbC.

Se realizaron las medidas de magnetización para identificar la temperatura crítica superconductor en ambas muestras. En el caso de la muestra sintetizada a presión atmosférica, se identificaron dos señales, una localizada alrededor de 7.8 K asociada a la fase Nb₂SnC y una señal adicional que se identifica como NbC en 11 K. En la muestra sintetizada a alta presión, únicamente se observó una señal ubicada en 7.8 K asociada a la fase Nb₂SnC, además, de un cambio de resistencia a diferentes campos magnéticos, fenómeno conocido como magnetorresistencia; esta fase es un superconductor tipo II. Los resultados obtenidos en las medidas de magnetización son consistentes con los resultados de rayos X. A.D. Bortolozo *et. al* [5] concluyen que el método óptimo de síntesis es a alta presión, ya que se obtiene la fase sin impurezas.

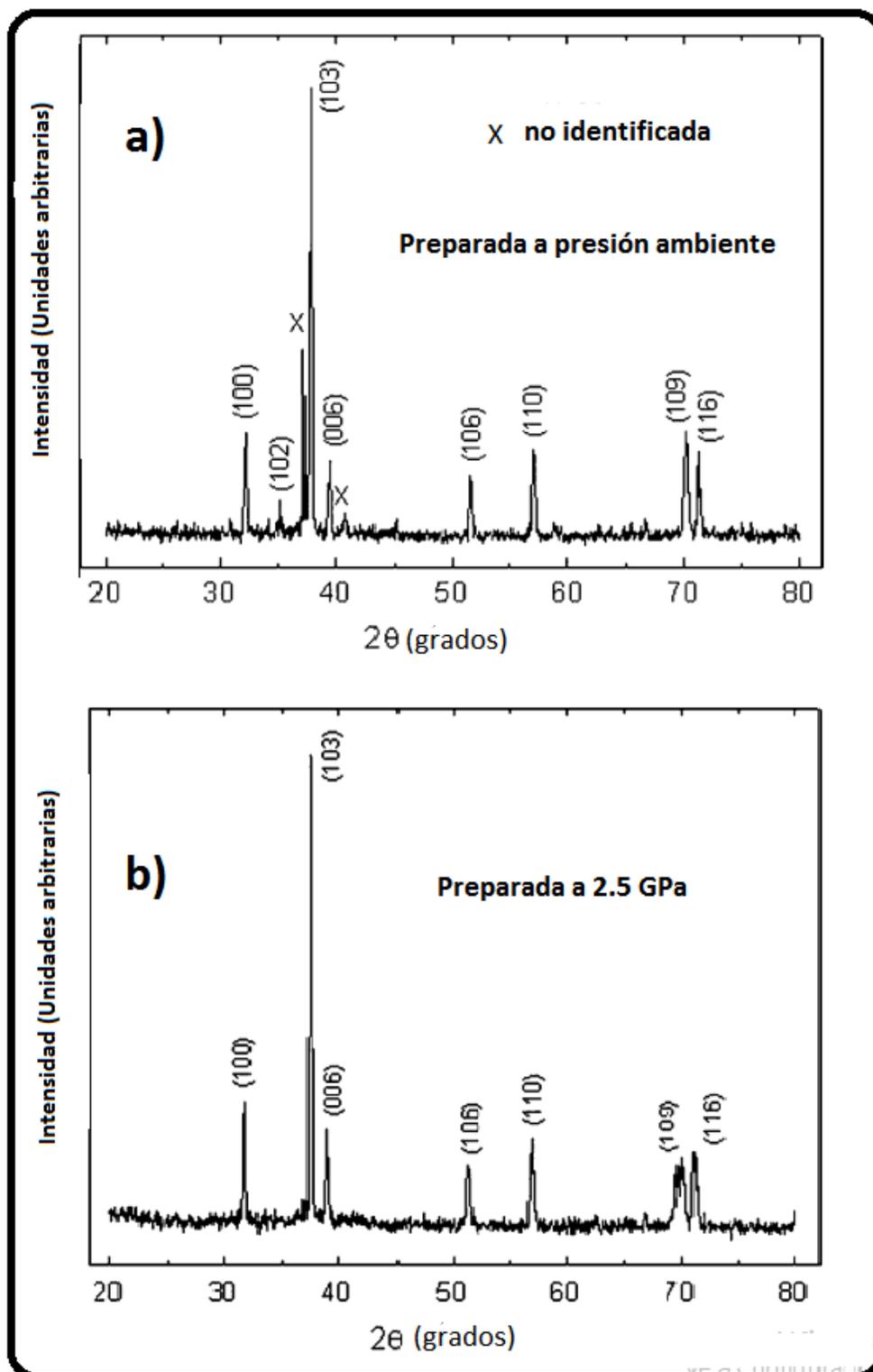


Figura 1.2 Difractograma de rayos X de la fase sintetizada por Bortolozzo *et. al* [5] a presión a) Ambiente. b) 2.5 GPa.

1.4.2) Estudio de la disminución de carbono en el sistema $Nb_2SC_{(1-x)}$.

K. Sakamaki *et. al* estudiaron el sistema superconductor Nb_2SC_x [11], este sistema tiene simetría hexagonal y grupo espacial $P6_3/mmc$, la idea de realizar este estudio surgió de considerar que la diferencia de electronegatividad del azufre y el carbono es muy pequeña y que forman un enlace covalente, se propone estudiar el comportamiento superconductor disminuyendo el contenido de carbono.

Realizaron la síntesis del sistema Nb_2SC_x ($x=1, 0.95, 0.9, 0.875, 0.85, 0.825, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5, 0.4$) pesando los elementos de manera estequiométrica para formar cada una de las muestras señaladas en el paréntesis, mezclándolos en atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, los sellaron en un tubo de cuarzo al vacío. Inicialmente el tubo de cuarzo se calcinó a 450 C un día y se mantuvo en este nivel para eliminar el vapor de azufre. Después se agitó el tubo para obtener una mezcla homogénea, se incrementó la temperatura a 650 C durante un día, por último, aumentó a 900 C por 3 días y se templó en agua.

Los polvos que habían reaccionado previamente se mezclaron cuidadosamente en atmósfera de nitrógeno y se sellaron en un tubo de cuarzo al vacío. El tubo se calentó a 1200 C durante 2 días y luego se templó en agua o aire. Las temperaturas de calcinación fueron monitoreadas con un termopar cerca del tubo para conocer con precisión el valor de la temperatura de síntesis del sistema Nb_2SC_x . K. Sakamaki *et. al* [11] reportan que la fase ternaria Nb_2SC_x se obtuvo por encima de 1150 C.

Se determinaron las fases presentes en cada una de las muestras del sistema utilizando la técnica de difracción de rayos X en polvos, concluyendo que la única muestra monofásica fue la de la concentración $x=0.9$.

En el análisis estructural el autor menciona que los parámetros de la celda, las longitudes de los enlaces Nb-S, Nb-C y la altura de la capa Nb-S disminuyen conforme decrece el contenido de carbono.

El sistema Nb_2SC_x es superconductor, dado que la resistividad en cada una de las muestras decrece abruptamente y llega a cero; los valores de temperatura crítica en cada muestra fueron diferentes. Los valores de las temperaturas críticas superconductoras del sistema Nb_2SC_x están por debajo de 5 K, este sistema es superconductor tipo II, lo cual quiere decir que presenta dos campos críticos. En el caso de la muestra monofásica su temperatura crítica es $T_c=4.90$ K. Además, midió la magnetización a diferentes presiones; describió que, mientras mayor sea la presión, menos diamagnético es el material [11].

K. Sakamaki *et. al.* enuncian que los octaedros de niobio que tienen un átomo de carbono en el centro son los responsables de la superconductividad porque cuando disminuye la T_c hay octaedros sin carbono en el interior; se sugiere que la superconductividad de Nb_2SC_x esta en función de la longitud de enlace Nb-C .

Considerando lo anterior K. Sakamaki *et. al.* concluyeron que la temperatura crítica superconductoras del sistema Nb_2SC_x disminuye conforme decrece el contenido de carbono, comportamiento que no es lineal [11].

1.4.3) Nb₂SnC y Nb₂SC.

En el 2013 M. Romero *et al.* [20] sintetizaron las fases Nb₂SnC y Nb₂SC partiendo de la fase superconductora NbC y de los elementos Nb, Sn y S; mezclados en un mortero, y compactados en forma de pastilla dentro un tubo de cuarzo sellado con vacío. La fase Nb₂SnC se calcinó en una mufla a 1050 C por siete días. En el caso del Nb₂SC fue calcinada a distintas temperaturas, las cuales son: 150 C, 300 C, 450 C, 600 C y 800 C durante cuatro días para cada temperatura.

Se identificaron las fases a través de difracción de rayos x en polvos. En el caso de la fase Nb₂SnC se identificaron como impurezas de Sn y NbO mientras que para Nb₂SC se identificó el C.

A través de la técnica de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X se estudiaron los orbitales atómicos de las muestras y su estabilidad. Inicialmente se midieron los espectros de XPS (nombrados Survey) para identificar los orbitales presentes en las muestras. Después se erosionaron las muestras con argón a diferentes tiempos y se midieron los espectros de XPS de alta resolución para observar la intensidad de los orbitales a diferentes tiempos de erosión, en este caso se realizaron a 5, 10, 15, 20, 30 y 40 minutos.

M. Romero *et al.* [20] observó que después de la erosión, las impurezas Nb₂O₅ y SnO₂ (óxidos) desaparecían y las intensidades de los orbitales de las fases estudiadas permanecían igual, lo que sugiere que la estequiometría de las muestras es estable. Se calcularon las composiciones atómicas, las cuales fueron: Nb (48.6%), Sn (28.1%) y C (23.3%) para Nb₂SnC y Nb (47.9%), S (27.0%) y C (25.1%) para Nb₂SC. Para medir las energías de enlace se realizó el proceso de deconvolución, donde se fijaron los valores de las energías de enlace para las impurezas y adicionalmente se observan dos picos en el orbital Nb 3d_{5/2}, localizados en 203.46 eV y 203.89 eV, asociados a Nb₂SnC y Nb₂SC respectivamente.

Dado que el cambio químico del Nb es positivo y la del C es negativo, esto sugiere un mecanismo de transferencia de carga que va del Nb al C, siendo este último más electronegativo. Para medir la temperatura crítica superconductora se realizaron medidas de M VS T ; para la fase Nb_2SnC se obtuvo $T_c = 7.2$ K, este valor es menor que el reportado por Bortolozzo *et al* 7.8 K [5] y en el caso del Nb_2SC $T_c = 4.0$ K, menor al que reportan Sakamaki *et. al.* 4.9 K [11]; la diferencia se asocia a las impurezas de las muestras.

1.5) Estructura Cristalina.

Las fases M_2AX tienen simetría Hexagonal y cristalizan en el grupo espacial $P6_3/mmc$ (No. 194).

Esencialmente son capas del elemento denotado como X, similares a las del grafeno, las cuales están intercaladas por capas de elementos M y A bajo el siguiente orden: M-A-M-X-M-A-M-X-M

(ver figura 1.3), la fase de partida en este trabajo es Nb_2SnC , en este caso M es Nb, A es Sn y X es

C En la tabla 1.2 se muestran las posiciones Wyckoff y las coordenadas de los átomos de la fase Nb_2SnC dentro de la celda unitaria.

Tabla 1.2 Coordenadas de los átomos y posiciones de Wyckoff de la fase Nb_2SnC .

Átomo	P. Wyckoff.	x	y	z
C	2a	0	0	0
Sn	2d	1/3	2/3	3/4
Nb	4f	1/3	2/3	z_M

La simetría de las fases M_2AX es hexagonal. Se observa una agrupación de capas de los átomos Nb, Sn y C. Entre dos capas de Nb hay una de C, ambos, forman un bloque de composición Nb_2C de estructura tipo FCC, en donde el átomo de C se coordina octaédricamente con los átomos de Nb, estos bloques de Nb_2C están separados por capas de Sn (Ver figura 1.3).

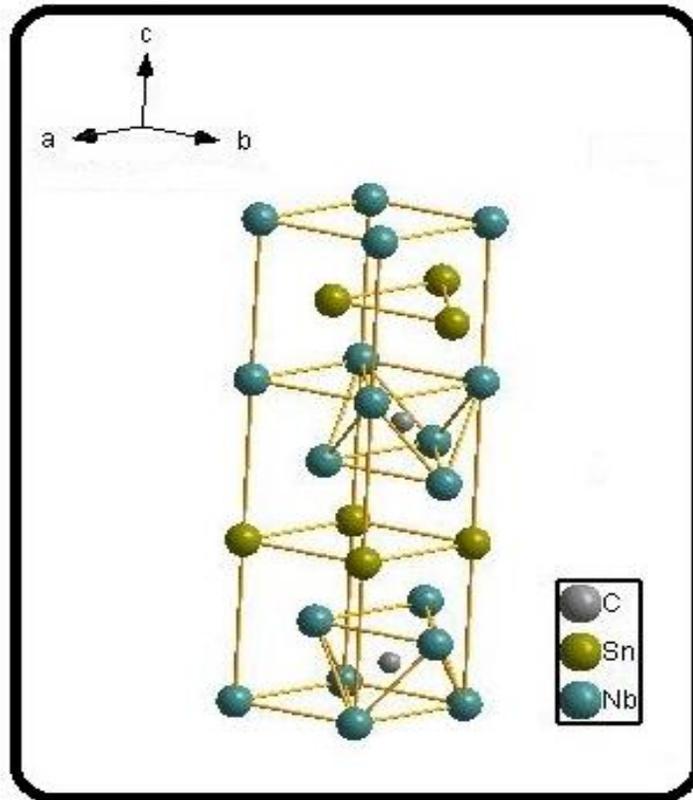


Figura 1.3 Estructura cristalina del Nb₂SnC.

El apilamiento alrededor de la capa atómica de Sn sigue un orden tipo hexagonal compacta (hcp) (Ver figura 1.4). Dado que todos los átomos se encuentran en posiciones especiales, la estructura queda definida por los parámetros de red a , c y por la coordenada z_{Nb} (z_{Nb} es la posición en c del Nb, este varía con respecto al Sn) de la siguiente forma: $d_{NbC} = cz_{Nb}$, la distancia interplanar entre las capas de Nb y Sn definida por d_{NbSn} está dada por $d_{NbSn} = c(1/4 - z_{Nb})$, para el compuesto de este trabajo Nb₂SnC $z_{Nb} = 0.083 \text{ \AA}$ (ver figura 1.5).

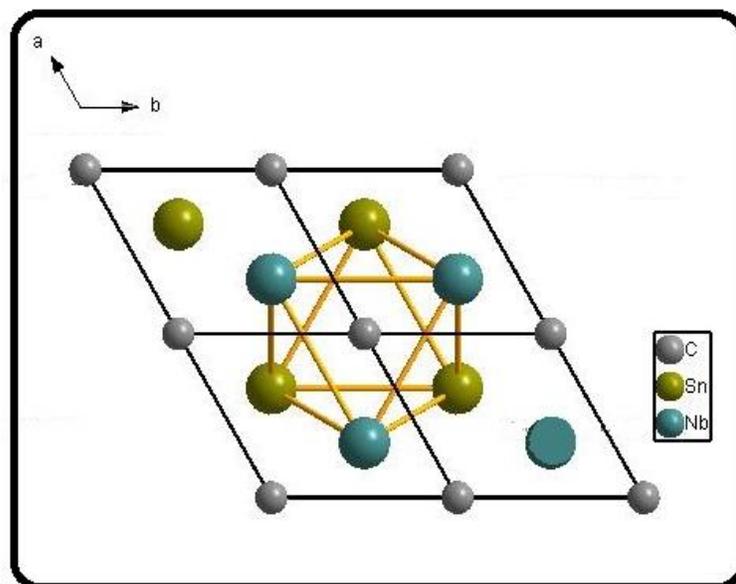


Figura 1.4. Simetría hexagonal de los átomos de C.

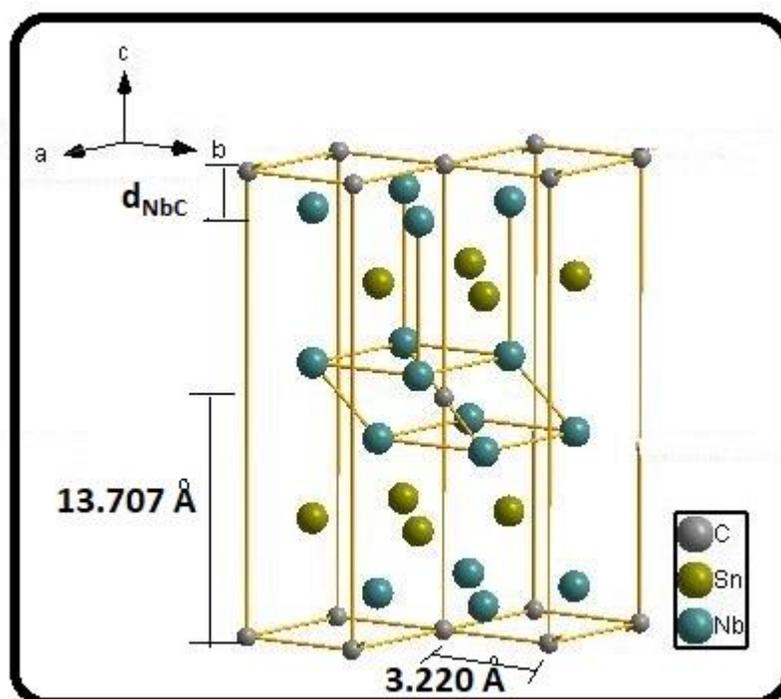


Figura 1.5. Parámetros de red, la distancia d_{NbC} y el parámetro z_{Nb} de la fase Nb_2SnC .

1.6) Teoría Funcional de la Densidad.

1.6.1) Aproximación de Born-Oppenheimer.

Consideremos un sistema molecular compuesto por N núcleos y n electrones. Este sistema en el régimen estacionario está descrito por la ecuación de Schrödinger, esta ecuación describe el movimiento de la siguiente manera:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\alpha} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha, \alpha < \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha, i} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{j, j < i} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1)$$

Donde H denota el hamiltoniano del sistema, i, j son los índices que denotan a los electrones, mientras que α, β denotan a los núcleos. El primer término de la ecuación (1) es el operador de la energía cinética de los núcleos, el segundo término es el operador de la energía cinética de los electrones, el tercer término es la energía potencial de las repulsiones entre los núcleos, siendo $r_{\alpha\beta}$ la distancia entre los núcleos α y β cuyos números atómicos son Z_{α} y Z_{β} . El cuarto término es la energía potencial de las atracciones entre los electrones y los núcleos, siendo $r_{i\alpha}$ la distancia entre el electrón i y el núcleo α . El último término es la energía potencial de las repulsiones entre los electrones, siendo r_{ij} la distancia entre ellos. La restricción $i < j$ evita contar dos veces la misma repulsión (cuando $i=j$).

Para resolver la ecuación (1) Born-Oppenheimer [24] propone considerar que los núcleos son más pesados que los electrones, esto se debe a que cada protón o neutrón del núcleo es aproximadamente 1800 veces más pesado que un electrón, por lo tanto, desde el punto de vista de los electrones los núcleos están fijos. Entonces bajo esta consideración, el término de la energía cinética de los núcleos es aproximadamente cero. Mientras que el término de la

interacción entre los núcleos es constante ya que las distancias entre los núcleos no cambian (se denota como E_m en la ecuación (2)). De esta forma la ecuación (1) se reescribe:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha,i} \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{j,j \neq i} \frac{e^2}{r_{ij}} + E_m \quad (2)$$

Dado que el término E_m es constante y se sabe cómo calcularlo, de la ecuación (2) se concluye inmediatamente que el problema ahora se reduce en resolver un sistema compuesto por un gas de electrones.

Debido a la complejidad de esta ecuación, es posible resolverla a través de diferentes aproximaciones, particularmente, en este trabajo se utilizó la Teoría Funcional de la Densidad. A continuación, se explicará el origen y los principios básicos de esta teoría.

El primer antecedente de esta teoría fue desarrollado por Thomas-Fermi en 1927 [25]. Este modelo considera un gas de electrones libres no interactuantes. Se propone dividir espacio en celdas iguales, calcular la energía de cada electrón considerando que se comporta como partícula libre, después obtener el número de electrones en una celda y escribir la energía cinética total en términos de la densidad electrónica. Finalmente sumar la contribución de todas las celdas para obtener el funcional¹ de la energía cinética total descrita por la ecuación (3).

$$T_{TF}[\rho(r)] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr \quad (3)$$

Posteriormente, Thomas-Fermi realizan una propuesta para el funcional de la energía total para un gas de “n” electrones no interactuantes descrita en la siguiente ecuación:

¹ Un funcional es una función donde la variable es otra función, en este caso la función es la energía cinética de los electrones y la variable es la densidad electrónica.

$$E_{TF}[\rho(r)] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr - Z \int \frac{\rho(r)}{r} dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (4)$$

El primer término de la ecuación (4) corresponde a la energía cinética de los electrones, el segundo toma en consideración la energía electrostática entre los núcleos y los electrones, el tercer término describe la repulsión electrón-electrón; esta ecuación considera el sistema molecular compuesto por N núcleos y n electrones.

Este modelo considera que para el estado base de un átomo de interés, la densidad electrónica minimiza el funcional de la energía bajo la siguiente restricción

$$N = N[\rho(r)] = \int \rho(r) dr \quad (5)$$

Esta propuesta hecha por Thomas-Fermi no considera el intercambio y la correlación entre los electrones, pero sugiere que la densidad electrónica $\rho(r)$ podría usarse como variable para describir un sistema de "n" electrones no interactuantes.

1.6.2) Teoría de Hohenberg-Khon.

La teoría de Hohenberg-Khon (1964) [25] es el inicio del desarrollo de la Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés). La idea general es sustituir la función de onda para "n" electrones $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ por la densidad electrónica $\rho(r)$. A continuación, se explicará más detalladamente los teoremas que constituyen esta teoría fundamental para el desarrollo de DFT. El primer teorema reconoce el uso de la densidad electrónica $\rho(r)$ como variable básica. Formalmente se describe así *"El potencial externo $v(r)$ está determinado por la densidad electrónica $\rho(r)$ salvo una constante aditiva. La densidad electrónica $\rho(r)$ determina el número de electrones, se sigue también que $\rho(r)$ también determina la función de onda Ψ en el estado base y todas las propiedades electrónicas del sistema"* [26].

Entonces se escribe el funcional de la energía del gas de electrones no interactuantes en términos de la densidad electrónica de la siguiente manera:

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_{e-e}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (6)$$

Donde el primer término del lado derecho de la igualdad considera el funcional de la energía cinética de los electrones, el segundo es el funcional de la energía potencial de la interacción electrón-electrón y el tercero es el funcional del potencial externo que depende directamente de la interacción de los núcleos sobre los electrones, en el caso de que no se considere algún otro potencial externo, como por ejemplo, que el gas de electrones que se esté estudiando se encuentre en un campo magnético $\vec{B}(r)$ o eléctrico $\vec{E}(r)$.

Hohenberg-Khon proponen reescribir el funcional de la energía total, entonces, definen un funcional universal que lleva su nombre, el cual no depende del potencial externo sino únicamente de la densidad electrónica $\rho(r)$. Este funcional es válido para cualquier número de partículas y cualquier potencial externo.

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_{e-e}[\rho(r)] \quad (7)$$

De esta manera proponen reescribir el funcional de la energía total considerando el nuevo funcional como sigue:

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (8)$$

Además, Hohenberg-Khon propone reescribir el funcional de la energía potencial de interacción electrón-electrón como sigue:

$$E_{e-e}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho(r)] \quad (9)$$

Donde el primer término de la ecuación (9) considera la repulsión electrón-electrón y el segundo término es el funcional de la energía de intercambio y correlación, el cual es definido por Kohn-Sham en la siguiente sección.

De esta manera explícitamente el funcional universal de Hohenberg-Kohn se escribe como sigue:

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[\rho(r)] \quad (10)$$

Así como el funcional de la energía total

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (11)$$

El segundo teorema de Hohenberg-Kohn proporciona el principio variacional de la energía. Se enuncia de la siguiente manera “Para una densidad electrónica de prueba $\rho(r)$ tal que $\rho(r) \geq 0$

$$\text{y } \int \rho(r) dr = N,$$

$$E_0 \leq E_v[\rho(r)] \quad (12)$$

Donde $E_v[\rho(r)]$ es el funcional de la energía total y E_0 es la energía del estado base” [26]. Este

teorema propone utilizar el principio variacional, entonces, para minimizar el funcional de la energía total descrita en la ecuación (11) es necesario que la derivada del funcional de la energía total sea igual a cero, así:

$$\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \frac{\delta T[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + V_{ext}[\rho(r)] = 0 \quad (13)$$

Hasta este momento Hohenberg-Kohn propone la densidad electrónica como variable fundamental y además a través del principio variacional encontrar el mínimo del funcional de la energía total.

Posteriormente Khon-Sham, definen el funcional de intercambio y correlación, además proponen un método para encontrar la densidad electrónica que minimiza el funcional de la energía total conocido como “Cálculo autoconsistente”, el cual se describe detalladamente en la siguiente sección.

1.6.3) Método de Khon-Sham.

El método de Khon-Sham (1965) [26, 27] considera todos los términos de intercambio y correlación en el funcional de la energía total de un gas de electrones no interactuante. Plantean el hecho de que la densidad electrónica del estado base de un gas de electrones no interactuante es igual a la de un gas de electrones interactuantes, además, a partir de esta densidad se puede calcular la energía total del estado base.

Khon-Sham consideran el funcional universal de Hohenberg-Khon, recordemos:

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_{e-e}[\rho(r)] \quad (14)$$

Proponen escribir la ecuación exacta para la energía cinética del estado base como sigue:

$$T = \sum_i^N n_i \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle \quad (15)$$

Donde ψ_i son las funciones de onda que dependen de la posición r y de los espines s , n_i describen los números de ocupación. El principio de Exclusión de Pauli requiere $0 \leq n_i \leq 1$. Dado que la densidad electrónica es N representable, entonces es posible construirla en términos de las funciones de onda que son soluciones a la ecuación de Schrödinger de una partícula [26].

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N n_i \sum_s |\psi_i(r, s)|^2 \quad (16)$$

Khon-Sham proponen construir una teoría para describir la energía cinética y la densidad electrónica de un gas de N electrones no interactuantes de la siguiente manera:

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle \quad (17)$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \sum_s |\psi_i(r, s)|^2 \quad (18)$$

El Hamiltoniano de este sistema es:

$$\hat{H}_s = \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^N v_s(r) \quad (19)$$

De la ecuación (19) el primer término es la energía cinética de los electrones y el segundo término es el potencial que ejercen los núcleos sobre los electrones, este hamiltoniano no considera términos de repulsión entre los electrones. La densidad de estado base es exactamente $\rho(r)$. La función de onda del estado fundamental está definida como sigue:

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \dots \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \dots \psi_N(2) \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \dots \psi_N(N) \end{bmatrix} \quad (20)$$

Donde ψ_1 es la función de onda de un solo electrón. Dado que en la ecuación (20) se está considerando un conjunto de funciones de onda ψ_1, \dots, ψ_N , éstos ahora son orbitales atómicos pues estamos trabajando un sistema de molecular de N núcleos y n electrones. Khon-Sham propone que el funcional de la energía de un gas de electrones no interactuantes en el estado base es igual al funcional de la energía de un gas de electrones interactuantes, además, esta energía es funcional únicamente de la densidad, la cual es obtenida de una función de onda

antisimétrica, debido a que las partículas a estudiar son electrones, los cuales tienen espín semientero.

Khon-Sham proponen considerar el intercambio y correlación entre los electrones por lo que reescriben la ecuación (14) de la siguiente manera:

$$F[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (21)$$

Donde

$$J[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr \quad (22)$$

$$E_{xc}[\rho(r)] = T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)] + E_{e-e}[\rho(r)] - J[\rho(r)] \quad (23)$$

La ecuación (23) describe el funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[\rho(r)]$, donde la diferencia entre T y T_s es la energía cinética de intercambio y correlación, los últimos dos términos corresponden a la energía de intercambio y correlación de interacción de los electrones.

Ahora definamos E la energía total del estado base del gas de electrones interactuantes. Vamos a construir el funcional la energía total y aplicar el principio variacional para obtener la energía del estado base.

$$E[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr + E_{xc}[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \geq E \quad (24)$$

Debemos encontrar el mínimo del funcional de la energía total que hemos construido como lo muestra la ecuación (24), el cual será igual mayor o igual a la energía del estado base, para ello utilizamos la ecuación de Euler-Lagrange para minimizar la energía, de manera que la ecuación (24) toma la forma

$$\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \frac{\delta T_s[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + V_{ext} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = 0 \quad (25)$$

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (26)$$

La ecuación (25) es idéntica a la ecuación para un gas de electrones no interactuantes moviéndose en un potencial $V_{eff}(r)$ en lugar de $V_{ext}(r)$ propuesta por Hartree-Fock, siempre y cuando se cumpla la ecuación (26). Es conocida como la ecuación fundamental de la teoría de la funcional de la densidad (DFT).

Finalmente la densidad $\rho(r)$ que minimiza al funcional de la energía total está dada por la solución a la ecuación de Schrödinger para una sola partícula:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) + \varepsilon_i \right\} \psi_i(r) = 0 \quad (27)$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \sum_s |\psi_i(r,s)|^2 \quad (28)$$

La figura 1 muestra el ciclo autoconsistente propuesto por Kohn-Sham:

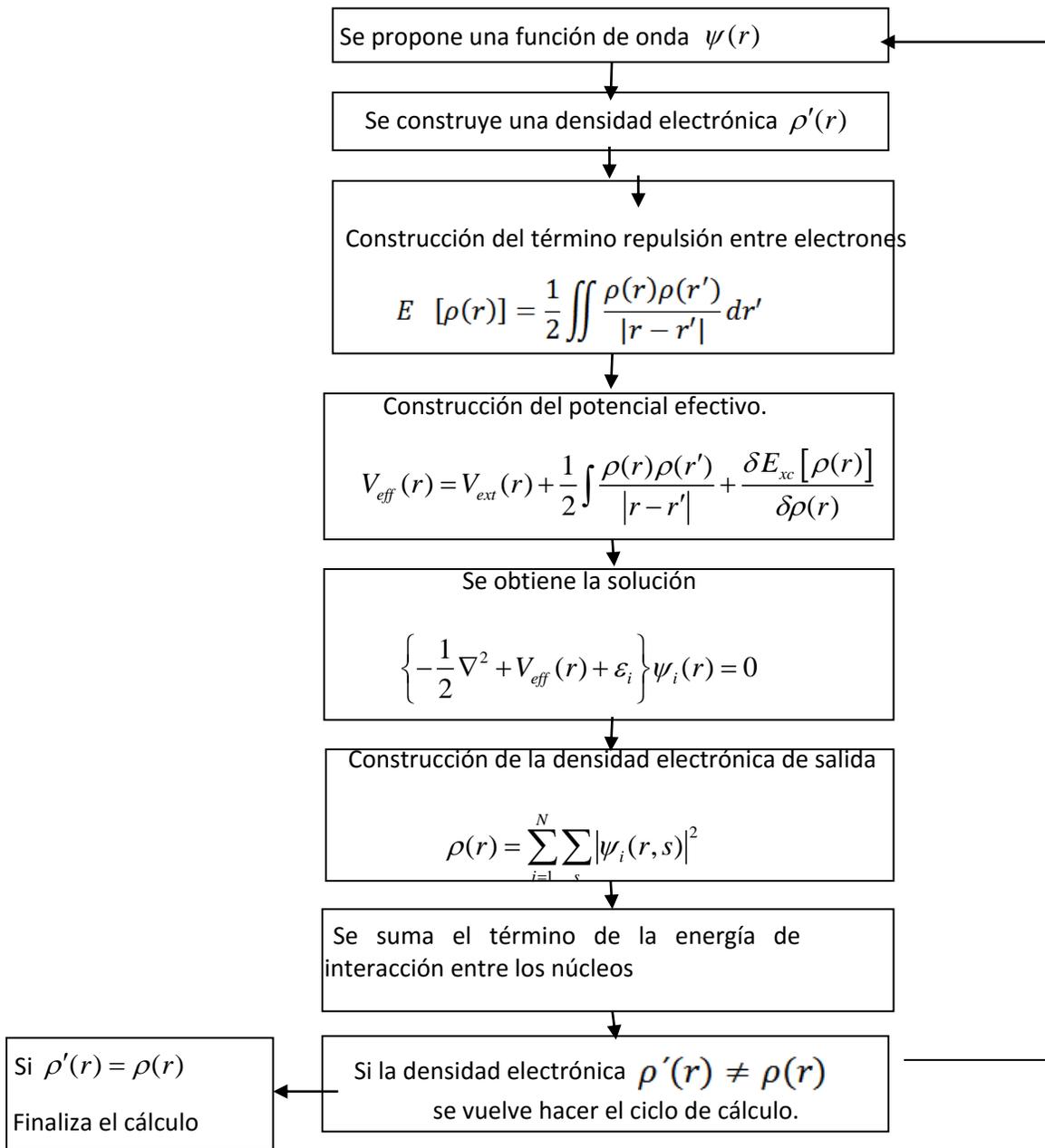


Figura 1. Ciclo autoconsistente de Kohn-Sham.

De manera que Kohn-Sham proponen el cálculo autoconsistente para obtener la densidad que minimice el funcional de la energía total de un gas de electrones interactuantes proponiendo una función de onda $\psi'(r)$, posteriormente se construye una densidad electrónica $\rho'(r)$ que depende de las coordenadas (x, y, z) , estas coordenadas fijan el potencial externo, el cual está definido por la configuración de los núcleos, se procede a calcular el potencial efectivo y en seguida se calcula la energía total del gas de electrones. Finalmente se construye la densidad electrónica de salida $\rho(r)$ partiendo de las funciones de onda que corresponden a la energía del estado fundamental. Si la densidad electrónica de salida $\rho(r)$ es diferente a $\rho'(r)$ se repite el cálculo hasta que ambas sean iguales. [27].

1.6.4) Método de Cálculo.

Los cálculos de este trabajo fueron realizados utilizando el código CASTEP desarrollado en la Universidad de Cambridge, a través de la aproximación de la teoría de la funcional de la densidad. Se estudiaron los parámetros de red, volumen de la estructura, propiedades electrónicas, elásticas y vibracionales [28]. La implementación de CASTEP se basa fundamentalmente en:

- Aproximación del funcional de la energía de intercambio y correlación
- Aproximación de pseudopotenciales.
- Modelo de superceldas o aproximación del cristal virtual (VCA).

El primer paso para realizar los cálculos es elegir el funcional de la energía de intercambio y correlación que modele mejor el comportamiento de los electrones en el sistema que vamos a

estudiar. Posteriormente, se elige el tipo de conjunto de funciones base que se van a utilizar. Finalmente se decide si se trabajará con superceldas o VCA.

El primer paso para realizar los cálculos es la optimización de la geometría y después realizar el cálculo de las propiedades electrónicas, elásticas y vibracionales. Esto se lleva a cabo resolviendo las ecuaciones de Khon y Sham usando pseudopotenciales.

1.6.5) Ventajas y Desventajas de DFT.

La principal ventaja de Teoría de la Funcional de la Densidad es que es posible realizar los cálculos a bajo costo computacional, debido a la aproximación de los pseudopotenciales, por lo que permiten tratar sistemas más grandes y calcular más propiedades.

El principal problema es que sólo se puede aplicar de forma aproximada, lo que hace que los resultados sean menos precisos que en otros métodos, como, por ejemplo, dinámica molecular o Hartree-Fock. Existen diferentes aproximaciones al funcional de la energía de intercambio y correlación que pueden dar resultados distintos, porque lo que es importante analizar las características del sistema a estudiar para elegir el funcional de energía y correlación que mejor modele el sistema.

1.6.6) Aproximación de la densidad local (LDA).

La aproximación de la densidad local (LDA por sus siglas en inglés) fue la primera propuesta para el funcional de la energía de intercambio y correlación de un gas de electrones homogéneo no interactuante [29]. Considerando las ecuaciones autoconsistentes propuestas por Khon Sham se define el funcional de la densidad local de la siguiente manera:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (29)$$

Donde ε_{xc} indica la energía de intercambio y correlación por partícula de un gas de electrones homogéneo de densidad ρ . El potencial de intercambio y correlación se describe como sigue:

$$v_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{xc}(\rho(r)) + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}(\rho)}{\delta \rho(r)} \quad (30)$$

Las ecuaciones para los orbitales moleculares propuestos por Khon-Sham se reescriben, así:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}^{LDA}(r) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (31)$$

La solución de la ecuación (31) define la aproximación de la densidad local Khon-Sham (KS-LDA) por sus siglas en inglés.

La función ε_{xc} tiene una contribución debida al intercambio y otra dada correlación. Se expresa de la siguiente forma:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (32)$$

En la ecuación (32) el término del intercambio $\varepsilon_x(\rho)$ fue propuesto por Dirac [30], quien lo describe como sigue:

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho(r)^{1/3} \quad (33)$$

El término $\varepsilon_c(\rho)$ fue abordado por Ceperley y Alder [31] quienes modelan el estado base de un gas de electrones a través de un método estocástico, utilizando el método Monte Carlo, para determinar los valores de la función de onda y la energía dada una función de prueba. Más adelante Perdew y Zunger [32] calculan a partir del trabajo de Cerperley y Alder la energía de correlación de un gas de electrones.

En este trabajo se eligió la aproximación LDA debido a que el compuesto de partida Nb_2SnC es superconductor, por lo que el camino libre medio es mayor en un superconductor que en un material que no sea superconductor.

1.6.7) Aproximación del Cristal Virtual (VCA Virtual Crystal Aproximation).

La aproximación del cristal virtual [33] se realiza en la celda unitaria del cristal, la cual está compuesta por átomos ficticios. Esta aproximación es útil para el cálculo de la estructura de bandas. No es necesario generar un pseudopotencial para cada átomo, sólo se cambian los pesos dependiendo de la composición:

$$V_{VCA}(r) = (1-x)V_A(r) + xV_B(r) \quad (32)$$

Reescribiendo la ecuación (32) para el sistema $Nb_2SnC_{(1-x)}B_x$ tratado en esta tesis queda de la siguiente manera:

$$V_{VCA}(r) = (1-x)V_C(r) + xV_B(r) \quad (33)$$

La ecuación (33) describe la sustitución de átomos de carbono por boro en el compuesto Nb_2SnC . De manera más específica el primer término describe que estamos eliminando carbono y el segundo muestra que estamos agregando boro.

1.6.8) Pseudopotenciales.

En esta aproximación los electrones del sólido se dividen en dos grupos: los electrones internos y los electrones de valencia. Los electrones internos son los que se encuentran en las capas totalmente llenas, por ejemplo, en el silicio (Si), los orbitales 1s, 2s, y 2p se encuentran completamente ocupados y forman la capa interna. Las otras capas 3s y 3p están parcialmente llenas. Los electrones en estas capas son llamados electrones de valencia, están asociados a los enlaces con átomos vecinos y son los que se adaptan al entorno al modificar el potencial. La

aproximación en el uso de potenciales consiste en reemplazar los electrones internos por una carga nuclear efectiva. Al eliminar los electrones en el cálculo a primeros principios, los cálculos computacionales son más rápidos. Esta aproximación fue propuesta inicialmente por Phillips y Kleinman [34].

La carga nuclear efectiva crea una “repulsión efectiva” para los electrones de valencia. Entonces podemos aproximar el potencial fuerte real por un “potencial efectivo” más débil o pseudopotencial para los electrones de valencia.

La aproximación del pseudopotencial se fundamenta en suponer que los orbitales internos permanecen invariantes al modificar el potencial externo, siendo solo los orbitales de valencia los que se adaptan al entorno, entonces lo primero que hay que hacer es agrupar los electrones internos y el núcleo en una misma entidad de manera que se elimina el tratamiento explícito de estos electrones y sólo hay que considerar la interacción del pseudonúcleo con los electrones de valencia. Si reemplazamos el potencial por un pseudopotencial, las funciones de onda de los electrones de valencia se reemplazan por pseudofunciones que se comportan igual que los electrones de valencia a partir de una cierta distancia del núcleo denominada radio de “núcleo” r_c , lo que permite reproducir el enlace, y en el interior ($r < r_c$) se comportan de manera suave sin oscilaciones.

El pseudopotencial debe de describir de forma precisa los electrones de valencia y reproducir la densidad electrónica de valencia con exactitud a partir de r_c . [35]. Existen básicamente dos tendencias para la generación de pseudopotenciales, las cuales difieren del método de construcción y sus propiedades.

- EL pseudopotencial de conservación de la norma dice que la carga encerrada en r_c debe ser la misma para los todos los orbitales llenos que para las pseudofunciones de onda [36].
- El pseudopotencial de ondas ultrasuaves. La condición de la norma no se aplica para permitir que el pseudopotencial sea tan suave como sea posible, esto reduce la expansión de las funciones base y no hay restricción en que tan grande puede ser r_c .

El Pseudopotencial ultrasuave fue propuesto por Vanderbilt en 1990 [37] y permite realizar cálculos con energías de corte (cutoff energy) bajos para un conjunto base de ondas planas. Para energías de corte más grandes es necesario tomar en cuenta orbitales que están más adentro del núcleo atómico. Las pseudofunciones de onda pueden ser lo más suave posible dentro de la región de núcleo (radio de corte). Es decir, los electrones más cerca al núcleo tienen menos efectos en el enlace que los electrones de valencia. La aparición de estas aproximaciones pseudopotenciales reducen el tamaño del Hamiltoniano K-S para que sean remplazadas las regiones del núcleo por una región más suave (soft), confinados por una región llamado radio de corte [38].

REFERENCIAS.

- [1] H. Nowotny, in: H. Reiss (Ed.), *Progress in Solid State Chemistry*, 2 (1970), p. 27.
- [2] W. Jeitschko, H. Nowotny, *Monatshefte Für Chemie-.Chemical Monthly*. 98 (1967), p.329.
- [3] H. Wolfsgruber, H. Nowotny, F. Benesovsky, *Monatshefte Für Chemie-. Chemical Monthly* . 98 (1967), p 2403.
- [4] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, M. Radovic, *Interceramics* 49 (2000), p. 226.
- [5] A.D. Bortolozo, O.H. Sant'Anna, M.S. da Luz, C.A.M. dos Santos, A.S. Pereira, K.S. Trentin, A.J.S. Machado, *Solid State Communications* 139 (2006), p. 57.
- [6] A. Rahman, Z. Rahaman. *American Journal of modern Physics* 4 (2015), p 75.
- [7] H. B Zhang, Y. W. Bao, and Y. C. Zhou, *Journal of Materials Science & Technology*, 25, (2009), p 1.
- [8] J. Y. Wang and Y. C. Zhou, *Annual Review of Materials. Research*, 39 (2009), p 415.
- [9] P. Eklund, M. Beckers, U. Jansson, *et al*, *Thin Solid Films*, 518 (2010), p 1851.
- [10] L.E. Toth, W. Jeitschico, M. Yen, *Journal of the Less Common Metals*. 10 (1967), p 29.
- [11] K. Sakamaki, W. Wada, H. Nozaki, Y. Onuki, M. Kawai, *Solid State Communications*. 112 (1999), p 323.
- [12] S.E. Lofland, J.D. Hettinger, T. Meehan, A. Bryan, P. Finkel, S. Gupta, M.W. Barsoum, G. Hug, *Physical. Review B* 74 (2006), p 174501.
- [13] A.D. Bortolozo, O.H. Sant'Anna, C.A.M. dos Santos, A.J.S. Machado, *Solid State Communications* 144 (2007), p 419.
- [14] A.D. Bortolozo, Z. Fisk, O.H. Sant'Anna, C.A.M. dos Santos, A.J.S. Machado, *Physica C* 469 (2009), p 256.

- [15] A.D Bortolozo, G Serrano, A. Serquis, D. Rodrigues Jr, C.A.M.dos Santos, Z. Fisk, A.J.S. Machado. *Solid State Communications* 150 (2010), p 1364.
- [16] S. Kuchida, T. Muranaka, K. Kawashima, K. Inoue, M. Yoshikawa, J. Akimitsu *Physica C* 494 (2013), p 77.
- [17] H. Kudielka, H. Rohde, *Zeitschrift Für. Kristallographie Crystalline Materials* 114 (1960), p 447.
- [18] O. Beckmann, H. Boller, H. Nowotny, *Monatshefte Für Chemie-Chemical Monthly* 99 (1968), p 1580.
- [19] M. Romero, R. Escamilla *Computational Materials Science* 55 (2012), p 142.
- [20] M. Romero, L. Huerta, T. Akachi, J.L. Sánchez Llamazares, R. Escamilla. *Journal of Alloys and Compounds* 579 (2013), p 516.
- [21] M.W. Barsoum, A. Crossley, S.J. Myhra, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 63 (2002), p 2063.
- [22] S. Zhao, Y. D. Agnese, X. Chu, X. Zhao, Y. Gogotsi, and Y. Gao. *ACS Energy Letters* 4 (2019), p 2452.
- [23]. S. K. Mitro, M. A. Hadi, F. Parvin, R. Majumder, S.H. Naqib, A. K. M. A. Islama. *Journal of Materials Research and Technology* 11 (2021), p 1969.
- [24] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84, 475, 1927
- [25] P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev.* B136, (1964)864.
- [26] Density-Functional Theory of atoms and molecules. Robert G. Parr and Weitao Yang. University of North California. (1989)
- [27] W. Kohn, L. J. Sham. *Physical Review.* 140, 4 A, 1965. Pag A1133-A1138.

- [28] M. Cruz, L. A. Pérez, C. Wang. *Revista Mexicana de Física S.* 53 (7) 225-228 (2007).
- [29] *Introduction to Computational Chemistry. Second Edition.* Frank Jensen. Wiley
- [30] Dirac, P.A.M.: *Camb. Phil. Soc.* 26, 376–385 (1930)
- [31] D. M. Ceperley and B. J Alder. *Phys. Rev. Lett.* 45, 566- Published 18 August 1980.
- [32] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981)
- [33] L. Bellaiche, D. Vanderbilt, Virtual crystal approximation revisited: application to dielectric and piezoelectric properties of perovskites, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 7877–7882.
- [34] J. C. Phillips, L Kleinman, *Phys. Rev.* 116 (1959) 287.
- [35] P. Yu, M. Cardona. *Fundamental of Semiconductors; Physics and Materials Properties.* Ed Springer (2001).
- [36] Accelrys Inc.,CASTEP Users guide (2011)
- [37] David Vanderbilt. *Physical Review B*(1990) 41, 11. Pag. 7892
- [38] *Handbook of Computational Chemistry. Second Edition.* Leszczynski, J., Kaczmarek-Kedziera, A., Puzyn, T., G. Papadopoulos, M., Reis, H., K. Shukla, M.K., SPRINGER. 2017.

CAPITULO 2. METODOLOGÍA.

2.1) Técnicas de síntesis de las fases MAX

En los últimos sesenta años se han descubierto más de 100 fases que debido a su simetría hexagonal son llamadas fases H, entre ellas se encuentran las fases MAX, carburos y nitruros [1].

Algunos de los sistemas estudiados que contienen carbono son: Ti-Al-C, V-Al-C, Nb-Al-C, Cr-Al-C, Ti-Sn-C y V-Ga-C. Existe el nitruro Ti_2AlN que fue sintetizado a partir de los precursores TiN, Ti y Al, adicionalmente se obtuvieron los siguientes sistemas: Nb-Al-C, Ti-Al-C, V-Al-C [2].

Además de la síntesis de las fases M_2AX , Nowotny en colaboración con W. Jeitschko sintetizaron la fase Ti_3SiC_2 , que pertenece a las fases M_3AX_2 , el cual fue sintetizado a 1200 C en atmósfera de helio [3]. Michael W. Barsoum *et. al.* reportó que es posible sintetizar el compuesto anterior a partir de los reactivos Ti, C y SiC aplicando una presión de 180 MPa a temperatura ambiente, y, posteriormente, durante el proceso de calcinación a 1600 C por 4hr, ejercer una presión de 40 MPa [4].

Después de múltiples investigaciones, Barsoum [5] publicó un libro titulado “Fases MAX: Propiedades de Carburos y Nitruros”, cuyo fin es realizar una recopilación de información de estas fases en cuanto a síntesis, propiedades y algunas aplicaciones.

Esencialmente las técnicas de síntesis de las fases MAX se dividen en tres grupos principales: técnicas de deposición física de vapor (siglas en inglés PVD), reacciones en estado sólido y los procesos de fundición.

1. Técnicas de deposición física de vapor (PVD). En general hay tres métodos eficaces para obtener fases con alta pureza: magnetrón sputtering, deposición de arco catódico y deposición por láser pulsado. Eklund et. al publicó en el año 2010 una revisión exhaustiva a cerca de las películas delgadas de fases MAX. Estos tratamientos se llevan a cabo entre 800-1000 C; en algunos casos en los que el sustrato sea sensible a la temperatura, la deposición se lleva a cabo a temperaturas menores [6]. La técnica de magnetrón sputtering es la más utilizada debido a que es un proceso más fácil, ya que hay buen control de la pureza de la fase obtenida. En el caso de la síntesis de un nitruro se utiliza nitrógeno en gas [7]. La deposición de arco catódico se basa en la vaporización de los tres blancos (M, A y X) causada por una alta corriente y bajo voltaje de arco. Finalmente, la deposición por láser pulsado es útil para el crecimiento de multicapas, capaz de conseguir la reproducción estequiométrica de óxidos complejos. Básicamente se trata de un enfocar un rayo láser pulsado de alta potencia dentro de una cámara de vacío para golpear el blanco del material que se va a depositar como una película delgada sobre un sustrato (por ejemplo, una oblea de silicio) Este proceso puede ocurrir en vacío ultra alto o en presencia de un gas de fondo.

2. Reacciones en estado sólido. Es el método más usado para realizar la síntesis de las fases MAX. Éste, está basado en reacciones a alta temperatura entre los polvos de los constituyentes elementales u otros precursores, tales como carburos (MC), formados por un metal de transición (M) y carbono (C) y los hidruros (MH), formados por un metal de transición (M) y el hidrógeno (H). Los intervalos típicos de la temperatura de síntesis oscilan entre 1100 C y 1700 C en atmósferas controladas con el fin de evitar la oxidación. Si se quiere sintetizar Ti_2AlC se utiliza como metal de transición el titanio (Ti). Otra alternativa es utilizar el carburo de titanio (TiC).

Para fases que son difíciles de sintetizar como por ejemplo Zr_2AlC o Zr_3AlC_2 , la síntesis parte de hidruros tales como: el hidruro de titanio (TiH_2) o de zirconio ZrH_2 [8], estas fases fueron sintetizadas por Bensus Tunca [9]. El uso de hidruros metálicos puede resultar peligroso debido a la liberación de H_2 durante el proceso, por lo que la seguridad se debe de tomar en cuenta cuando se trabajen grandes cantidades.

3. Procesos de fundición. Dentro de este tipo de síntesis se encuentra el método de sales fundidas y la infiltración de masa fundida reactiva. La primera técnica es una reacción y difusión que se realiza a altas temperaturas, la cual es asistida por una fase líquida. En comparación con el método convencional de reacción en estado sólido, la síntesis por sales fundidas permite una mejor difusión de las especies reactantes, lo que se traduce en el empleo de menores tiempos y temperaturas de reacción; además, permite un mayor control sobre el tamaño y morfología de la partícula. La segunda, como su nombre lo indica, se basa en la infiltración de un material fundido en un sitio poroso, el cual permite que se active la reacción para sintetizar el material deseado.

2.2) Difracción de Rayos X en polvos.

En el año 1895 el físico alemán Röntgen descubrió los rayos X [11], los cuales son ondas electromagnéticas con longitudes de onda entre 0.01 y 10 nanómetros. Los rayos X se generan a través de un tubo el cual está compuesto por un cátodo, en donde se coloca un filamento (por lo general de tungsteno W) [12] y un ánodo; donde se coloca un blanco (habitualmente son de Cu o Mo) (ver figura 2.1). Los rayos X se producen cuando los electrones son dirigidos del filamento al blanco (en alto vacío para evitar la oxidación del filamento), debido a un potencial V generado entre el cátodo y el ánodo. La figura 2.1 muestra el funcionamiento del tubo de rayos X; la longitud de onda generada depende del metal usado como blanco.

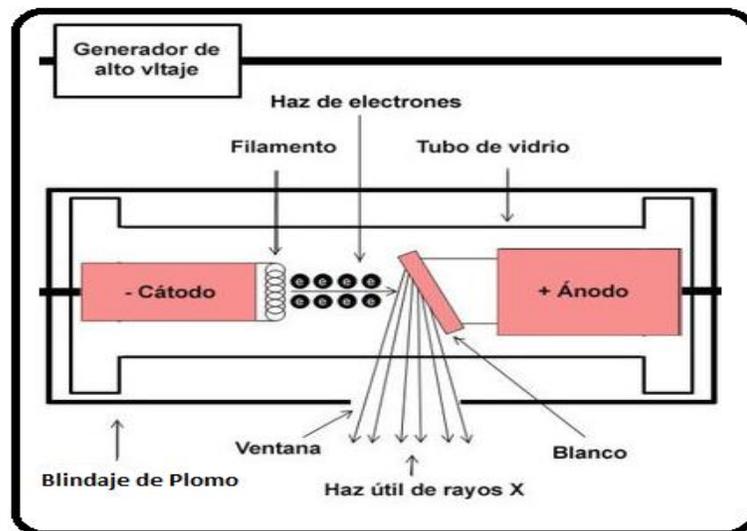


Figura 2.1. Elementos de un tubo de rayos X y su funcionamiento.

Los rayos X que se emiten son una mezcla de diferentes longitudes de onda; 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, las cuales se denominan líneas características y se agrupan en conjuntos denominados K, L, M etcétera. Las líneas características con menor longitud de onda corresponderán al conjunto K, y por lo tanto, las líneas de mayor longitud de onda serán del conjunto M. Conforme la longitud de onda (λ) aumenta, todas las líneas características forman el espectro característico del metal que es usado como blanco. Las líneas K son útiles para la difracción, existen varias en DRX, pero, sólo se observan $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta_1$ que son las más intensas. Cabe señalar que Moseley sistematizó las longitudes vistas en la tabla 1 [11].

Tabla 2.1. Longitudes características de Moseley.

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

Experimentalmente es posible, a través de la longitud de onda del haz incidente en el material, conocer la distancia entre los planos de la estructura; esto se logra a través de la ley de W. L. Bragg [13]; este autor estudió la dispersión elástica de Thomson (la energía se conserva) por las nubes electrónicas de los átomos, que interfieren constructivamente entre sí, dando lugar a los haces difractados conocidos como las reflexiones de Bragg. Consideremos una red cúbica simple, formada por planos que se encuentran separados por una distancia d muy pequeña; si la longitud de onda incide sobre uno de los planos de la red cristalina, se tiene que la diferencia de camino óptico recorrido para los rayos reflejados adyacentes es

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{1}$$

$n = 1, 2, 3...$ etcétera. Número entero de veces la longitud de onda del haz ($n\lambda$).

λ = longitud de la onda de la radiación incidente.

d = distancia entre familia de planos.

θ = ángulo máximo de difracción o ángulo de Bragg.

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 . Entonces, de manera general la ley de Bragg relaciona la distancia entre los planos del cristal, el ángulo de difracción y la longitud de onda de rayos X. En la figura 2 se observa la demostración de la ley de Bragg.

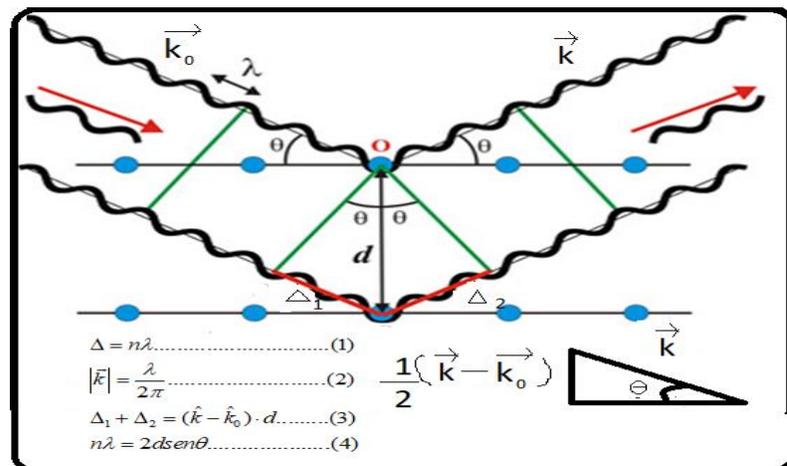


Figura 2.2 Demostración de la ley de Bragg. La ecuación (1) describe que la diferencia del camino óptico es igual a un número entero multiplicado por la longitud de onda del haz de rayos X, el ángulo antes y después de tocar al átomo de la red es el mismo. La ecuación (2) no es más que la definición de la magnitud del vector de onda $|\vec{k}|$. Se asume que los caminos ópticos son iguales porque las nubes electrónicas interfieren constructivamente. La ecuación (3) es escribir el camino óptico en términos del vector de onda \vec{k} y la distancia interplanar “d”. Combinando las tres ecuaciones anteriores y utilizando la función trigonométrica $\text{sen}\theta$ del triángulo rectángulo de la derecha de la imagen obtendremos la ecuación (4) que es la descripción formal de la ley de Bragg.

2.2.1) Refinamiento de Rietveld.

Es una técnica creada por Hugo Rietveld en 1969 [14]; se diseñó originalmente para analizar difractogramas de neutrones, posteriormente se utilizó en los patrones de difracción de rayos X, la cual consiste en ajustar una ficha cristalográfica al patrón de difracción experimental. Este proceso se realiza a través del uso de mínimos cuadrados, en donde los parámetros de red, posiciones atómicas y el tamaño del cristal se ajustan al difractograma experimental. De este ajuste, se obtienen los parámetros estructurales de la muestra, se corrobora la simetría y el grupo espacial. 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 los resultados del Refinamiento de Rietveld deben de ser consistentes con otras técnicas de caracterización como son infrarrojo, Raman, microscopia, etc.

En la ecuación 2 se observa con más detalle los mínimos cuadrados a resolver en el método de Rietveld.

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

Donde

S_y es el residuo, el objetivo de este proceso es que este valor sea mínimo.

W_i Peso respectivo dado a las intensidades.

$y_{i(obs)}$ Intensidades observadas.

$y_{i(calc)}$ Intensidades calculadas en el punto i del patrón de difracción.

El problema principal para encontrar S_y mínima es calcular $y_{i(calc)}$, la cual describiremos a continuación:

$$y_{i,(calc)} = \sum_j y_{i,j} = \sum_j S_j \sum_k L_{k,j} F_{k,j}^2 \phi_{k,j}(2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A + y_{b,i} \quad (3)$$

Donde

$y_{i,(calc)}$ 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 a 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 . Son las magnitudes fundamentales de las que depende la función de la densidad electrónica, $\rho(x, y, z)$, que es la que define la localización de los átomos, es decir, la estructura interna de los cristales. Está integrado por el factor atómico de dispersión de los átomos de la fase j , la posición que tienen los átomos en la celda unitaria, los índices de Miller, el desplazamiento cuadrático medio del átomo j provocado por las vibraciones térmicas.

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

2.2.2) Criterios de ajuste para el refinamiento.

Existen factores que influyen en la intensidad de los picos de difracción; los cuales se pueden clasificar en cuatro categorías, las cuales son:

- **Factores estructurales:** factor de dispersión atómica, parámetros reticulares, el factor de estructura, factor instrumental, multiplicidad y factores o coeficientes de temperatura.

• **Factores instrumentales:** Intensidad del haz de rayos X, eficiencia del difractómetro, ancho de la rendija, posición de la muestra, cero del goniómetro, radiación X utilizada, monocromador, portamuestras, etc.

• **Factores de la muestra:** Tamaño de los cristalitos y su orientación, microtensiones, fallas de apilamientos, etc.

• **Factores de medida:** Método para la obtención del fondo.

Los criterios de ajuste durante el refinamiento ayudan 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.

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i W_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2}{\sum_i W_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

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.

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P}{\sum_i W_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

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

c) Ajuste "Bondad" χ^2 . Debido a que el valor esperado R_{exp} y el residuo de patrón pesado R_{wp} deben de tener un valor similar para que el valor del ajuste Bondad sea lo más pequeño posible, en la literatura se considera como ideal que el valor se encuentre entre 1 y 1.3, aunque existen reportes donde el ajuste bondad tiene un valor mayor de hasta 4.8 [15].

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (6)$$

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

d) Residuo del factor de Bragg (R_B). Este parámetro refleja la calidad del modelo para la fase cristalina correspondiente

$$e) \quad R_B = \frac{\sum |y_{k(obs)} - y_{k(calc)}|}{\sum y_{k(obs)}} \quad (7)$$

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

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

Los parámetros anteriores son buenos indicadores para poder saber si se tiene un buen refinamiento, pero no debe ser revalorado.

2.3) Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).

La técnica de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS por sus siglas en inglés) fue desarrollada a mediados de 1960 por K. Siegbahn [16], razón por la cual obtuvo el Premio Nobel en 1981 [17]. Esta técnica no es sensible al hidrógeno y el helio, pero puede detectar todos los demás elementos; se debe llevar a cabo en ultra alto vacío para observar los materiales en estado de alta pureza. Los fotoelectrones de interés cuentan con una energía cinética KE relativamente baja. XPS es utilizada para analizar los elementos que constituyen a un material, detectar impurezas, límites de detección menores al 1% y determinar los niveles de energía electrónicos del material. Es una técnica muy útil para la caracterización de materiales; la profundidad promedio de análisis en una medición es aproximadamente de 5 nm, por lo tanto, es útil para realizar estudio de superficies, por ejemplo, la composición química superficial de las especies de madera [18]. La técnica de XPS tiene éxito para estudiar los cambios en el volumen y la superficie en materiales amorfos [19]. A comienzos de la década pasada, la XPS fue utilizada para estudiar la energía de enlace de los orbitales de materiales en bulto y nanopartículas de la fase NiO [20]. Es bastante útil para el estudio de óxidos en aleaciones, tal como lo reporta H. Izzuddin *et. al* en Fe-Al bajo cambios de temperatura y presión durante la síntesis [21].

Actualmente la XPS es utilizado para estudiar los estados de oxidación de fases en bulto y película delgada, tal como es el caso del CeO₂ [22]. En las fases MAX, la técnica de XPS se ha utilizado para estudiar los orbitales atómicos, energías de enlace, transporte de carga de las fases Nb₂SC y Nb₂SnC [23].

2.3.1) Principio físico de la espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).

Esta sección tiene como propósito explicar el fenómeno físico utilizado para desarrollar la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X. Esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico descrito por Albert Einstein en 1905 [24], quien propuso que la energía de un fotón está definida por la ecuación:

$$E = h\nu \quad (8)$$

Donde h es la constante de Planck ($h=6.62 \times 10^{-34}$ Js) y ν es la frecuencia (Hz) de radiación. La espectroscopia de fotoelectrones usa fuentes monocromáticas de radiación (es decir, fotones de energía). El proceso general de fotoionización se escribe de la siguiente manera:



La ecuación anterior describe la ionización de un átomo A al incidir sobre éste un fotón cuya energía es $h\nu$, donde A^+ es el átomo que ha perdido un electrón (en química se denomina ionizado).

Considerando la conservación de la energía podemos reescribir la ecuación anterior como sigue

$$E(A) + h\nu = E(A^+) + E(e^-) \quad (10)$$

Donde el término $E(e^-)$ es la energía cinética del electrón. Reacomodando la ecuación (10) como

$$EC = h\nu - (E(A^+) - E(A)) \quad (11)$$

El término que se encuentra entre paréntesis representa la diferencia entre la energía del átomo ionizado y la energía del átomo neutro y generalmente se denota como EE , de esta manera

$$EC = h\nu - EE \quad (12)$$

donde EE es entonces la energía de enlace. Dado que es necesario arrancar al electrón, se requiere de un término adicional llamado función de trabajo φ . Así, la ecuación (12) se reescribe de la siguiente manera:

$$EC = h\nu - (EE + \varphi) \quad (13)$$

Al medir la energía cinética de los electrones emitidos es posible determinar su ubicación, ya sea en los orbitales del núcleo o en la banda de valencia. La EE del electrón depende de dos factores:

- 1) El elemento a partir del cual se emite el electrón.
- 2) El orbital desde el cual se expulsa el electrón.

La siguiente figura muestra el principio físico de XPS.

de los componentes del tensor de deformación [26]. La relación entre la energía de deformación y los tensores elásticos de rigidez viene dada de la siguiente manera

$$E_s = E - E_0 = \frac{1}{2} V_0 \sum_{i,j=1}^5 C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j \quad (14)$$

Dado que la fase Nb₂SnC es de simetría hexagonal, tiene cinco constantes elásticas independientes $C_{11}, C_{33}, C_{12}, C_{44}$ y C_{13} , la sexta C_{66} es dependiente y viene dada por:

$$C_{66} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad [27].$$

A partir de las constantes elásticas es posible calcular los módulos elásticos

de corte (G) y bulto (K) en un material policristalino con orientación aleatoria [28, 29]. En ambos módulos existen dos aproximaciones, por un lado, Reuss (R) nos describe que la tensión uniforme es igual a la tensión externa, por otro lado, Voigt (V) enuncia que la presión uniforme en un policristal es igual a la tensión externa aplicada. En este sistema los módulos de bulto K_R y K_V y de corte G_R y G_V , dependen directamente de las constantes elásticas de la siguiente manera

$$G_R = \frac{5}{2} \frac{C_{44} C_{66} [C_{33} (C_{66} + C_{12}) - C_{13}^2]}{3K_V C_{44} C_{66} + 2(C_{44} + C_{66}) [C_{33} (C_{66} + C_{12}) - C_{13}^2]} \quad (15)$$

$$G_V = \frac{1}{15} (7C_{66} + C_{12} + C_{33} - 2C_{13} + 6C_{44}) \quad (16)$$

$$K_R = \frac{C_{33} (C_{66} + C_{12}) - C_{13}^2}{C_{66} + C_{12} + C_{33} - 2C_{13}} \quad (17)$$

$$K_V = \frac{1}{9} [4(C_{66} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] \quad (18)$$

Se puede realizar un promedio de estos módulos, conocido como la aproximación de Hill [30], la cual es muy interesante, ya que a partir de ésta se pueden obtener los valores del radio de Poisson σ y módulo de Young E

$$E = \frac{9KG}{3K + G} \quad (19)$$

$$\sigma = \frac{3K - 2G}{2(3K + G)} \quad (20)$$

El porcentaje de anisotropía elástica de los materiales se denota como A ; para valores de A cercanos a cero el material se considera isotrópico, conforme este valor incrementa, el material se convierte gradualmente en anisotrópico, hasta llegar al 100% de anisotropía. Es posible calcular el porcentaje de anisotropía elástico para el módulo de corte A_G y el módulo de bulto

A_K :

$$A_G = (100) \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \quad (21)$$

$$A_K = (100) \frac{K_V - K_R}{K_V + K_R} \quad (22)$$

El porcentaje de anisotropía típicamente se calcula para materiales policristalinos [31].

2.5) Temperatura de Debye.

En el modelo de Debye los átomos del cristal vibran de manera colectiva, por lo que se consideran los modos de vibración de los átomos como punto de partida para el desarrollo de esta teoría.

Dentro de un sólido la longitud de onda de los modos es mayor que la distancia interatómica, por lo que Debye considera al sólido como un continuo, en donde la temperatura de Debye (θ_D) separa la región de bajas temperaturas (donde las vibraciones de los átomos se realizan de manera colectiva) de la región clásica, que es donde los átomos vibran de manera independiente.

La temperatura de Debye [32], es función de la velocidad del sonido (v_m) (ver ecuación 26), y a su vez v_m depende de las velocidades longitudinal (v_l) y transversal (v_t) [33]; éstas son calculadas a partir de los módulos elásticos K y G descritos en la sección anterior.

$$v_l = \sqrt{\frac{3K + 4G}{3\rho}} \quad (23)$$

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}. \quad (24)$$

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (25)$$

$$\theta_D = \frac{\hbar\pi^{2/3}}{k} \left[\frac{6nZ}{V} \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (26)$$

Donde \hbar es la constante de Planck reducida, esto es, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$; k es la constante de Boltzmann,

v_m es la velocidad del sonido, V es el volumen de la celda unitaria, Z es el número de fórmulas

en la celda unidad y n es el número de átomos en la molécula (Para este trabajo las moléculas son Nb_2SnC y Nb_2SnB $n=4$) Las estructuras cristalinas mecánicamente estables dependen de la definición positiva de la matriz de rigidez [34]. Esto es

$$C_{11} > 0, (C_{11} - C_{12}) > 0, C_{44} > 0 \text{ y } (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0. \quad (27)$$

2.6) Densidad de estados electrónicos.

La densidad de estados es el número de estados en un determinado intervalo de energía; es cero en la brecha energética (intervalo donde no hay estados) que presentan algunos materiales, por ejemplo, semiconductores y aislantes. El último nivel de energía ocupado en $T=0$ K se llama nivel de Fermi. Si el intervalo de energía no está completamente lleno, la probabilidad de que los electrones que están cerca del nivel de Fermi realicen transiciones a niveles de energía desocupados es muy alta debido al comportamiento de la función de Fermi-Dirac que describe la distribución de los electrones en los niveles de energía; cerca del nivel de Fermi esta función tiene el valor de la unidad. Estas transiciones determinan la conductividad eléctrica del material. El valor de la energía de Fermi proporciona información de la velocidad que tienen los electrones de conducción eléctrica. Por arriba de la energía de Fermi los electrones se mueven libremente dentro de la red de un cristal.

Es posible calcular la densidad de estados electrónicos a partir del número de estados ocupados en el espacio recíproco [35] partiendo de la siguiente ecuación.

$$D(E_F) = \frac{DS}{DE_F} = \frac{dS}{dk_F} \left| \frac{dk_F}{dE_F} \right| \quad (28)$$

La energía de Fermi (E_F) es la energía del último nivel ocupado, S es el número de estados accesibles por debajo del vector de onda Fermi (k_F) en el espacio recíproco, por lo tanto, $\frac{dS}{dk_F}$

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.

En este trabajo se estudiará el comportamiento de la densidad de estados electrónicos de la fase Nb₂SnC en el nivel de Fermi al sustituir carbono por el boro, utilizando la teoría de la funcional de la densidad (DFT).

REFERENCIAS.

- [1] H. Nowotny, H. Reiss (Ed.), *Progress in Solid State Chemistry* 2 (1970), p. 27.
- [2] W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky, *Monatshefte für Chemie and verwandte Teile anderer Wissenschaften* 94 (1963), p 1198.
- [3] W. Jeitschko, H. Nowotny, *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly* 98 (1967), p 329.
- [4] M. W. Barsoum, T. El-Raghy, *Journal of the American Ceramic Society* 79 (1996), p 1953.
- [5] M. W. Barsoum (2013) *MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides*. Wiley VCH.
- [6] P. Eklund, M. Beckers, U. Jansson, H. Högberg, L. Hultman, *Thin Solid Films* 518 (2010), p 1851.
- [7] M. Beckers, N. Schell, R. M. S. Martins, A. Mücklich, W. Möller, L. Hultman *Journal. Applied Physics* 102 (2007), p 074916.
- [8] L. Li, A. Zhou, L. Xu, Z. Li, L. Wang. *Journal Wuhan University Technology. Materials Science* 28 (2013), p 882.
- [9] B. Tunca, T. Lapauw, O. M. Karakulina, M. Batuk, T. Cabioch, J. Hadermann, *et al. Inorganic Chemistry*, 56 (2017), p 3489.
- [10] S-B Li, G-P. Bei, H-X Zhai, Y. Zhou, C-W Li. *Materials Science. Engineering. A*. 457 (2007), p 282.

- [11] José Pérez Pérez. Difracción de rayos X. Universidad Politécnica de Cartagena. Departamento de Ingeniería Minera, Geológica y Cartográfica.
- [12] David Ramos Amores. Servicio de Radiofísica y protección radiológica. HGU Santa Lucía.
- [13] C. Lázaro. Introducción a la mecánica de los sólidos. Ecuaciones constitutivas. Capítulo 4.
- [14] Ma. Luisa Ramón García. (2007) Introducción al Método de Rietveld. Centro de Investigación en Energía. Universidad Nacional Autónoma de México.
- [15] R. Escamilla, J. M. Gallardo-Amores, E. Morán, and M. A. Alario-Franco. *Journal of Solid State Chemistry* 168 (2002), p 149.
- [16] M. V. Silva Elipe. *Analytica Chimica* 497 (2003), p 1.
- [17] D. Rana, T. Matsuura, K. C. Khule, C. Feng. *Journal Applied. Polymer Science*; 99 (2006), p 3062.
- [18] G. Nguila Inari, M. Pétrissans, S. Dumarcay, J. Lambert, J. J. Ehrhardt, M. Sernek, P. Gérardin *Wood Science Technology* 45 (2011), p 369.
- [19] M. W. Gaultois, A. P. Grosvenor. *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011), p 1829.
- [20] M. A. Peck, M. A. Langell. *Chemistry of Materials* 24 (2012), p 4483.
- [21] H. Izzuddin *et al.* *Journal of Physics: Conference Series* 817 (2017), p 012070.
- [22]. K. I. Maslakov, Y. A. Teterin, A. J. Popel, A. Y. Teterin, K. E. Ivanov, S. N. Kalmykov, V. G. Petri, P. K. Patron, I. Farnan. *Applied Surface Science* (2018)

- [23] M. Romero, L. Huerta, T Akachi, J.L. Sánchez Llamazares, R, Escamilla. *Journal of Alloys and Compounds*. 579 (2013), p 516.
- [24] M. Aziz, A. F. Ismail. *Membrane Characterization*, (2017), p 81.
- [25] Accelrys Inc., CASTEP Users Guide, (San Diego, Accelrys Inc., 2001).
- [26] X-S Zhao, S-L Shang, Z-K Liu, J-Y Shen, *Journal of Nuclear Materials* 415 (2011), p 13.
- [27] J.F. Nye, *Crystal Research and Technology* 21 (1986), p 1508.
- [28] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, (Leipzig: Teubner) (1928), p. 739.
- [29] A. Reuss, *Z. Angew, Mathematik Und Mechanik* 9 (1929), p 49.
- [30] R. Hill, *Proceedings of the Physical Society. A* 65 (1952), p 349.
- [31] D.H. Chung, W.R. Buessem. (1968) *Anisotropy in Single-Crystal Refractory Compounds*, edited by F. W. Vahldiek and S. A. Mersol (Plenum New York) Vol. 2, pp 217-45.
- [32] O.L. Anderson, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 24 (1963), p 909.
- [33] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga. (1973). *Elastic Constants and their Measurements*, McGraw-Hill, New York.
- [34] M. Born, K. Hang. (1982). *Dynamical Theory and Experiments I*, Springer-Verlag Publishers, Berlin.
- [35] Adrian Sutton (1993) *Electronic Structure of Materials*. p, 58.

CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL DEL SISTEMA $Nb_2SnC_{(1-x)}$.

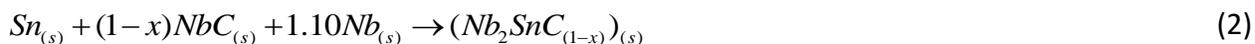
El propósito de este capítulo es describir detalladamente el proceso de síntesis y la caracterización del sistema $Nb_2SnC_{(1-x)}$ para estudiar los cambios estructurales y propiedades electrónicas en función del contenido de carbono en el sistema. La primera sección tiene como objetivo dar a conocer la estequiometría y síntesis; la siguiente tiene como propósito conocer las condiciones de medida del equipo que se utilizará para identificar las fases presentes en las muestras, finalmente, en la tercera sección se exponen las condiciones de medición de la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X para estudiar los orbitales de atómicos y energías de enlace.

3.1) Síntesis del sistema $Nb_2SnC_{(1-x)}$.

La síntesis del sistema $Nb_2SnC_{(1-x)}$ ($x=0.00, 0.10, 0.25$) se realizó a partir de los reactivos: carburo de niobio NbC, niobio Nb, estaño Sn y carbono C, los cuales pertenecen a la marca Alfa Aesar con pureza de 99.99%. La estequiometría del sistema se obtuvo de dos maneras diferentes: para las muestras $x=0.00$ y 0.25 se utilizó la siguiente ecuación:



Como se observa en la ecuación (1), la síntesis se llevó a cabo partiendo de los elementos Nb, Sn y C. En el caso de la muestra restante, la cual es $x = 0.10$, la relación estequiométrica fue:



En la tabla 3 a) se pueden ver las características de los reactivos NbC, Nb, Sn y C. en el inciso b) Se enlistan las cantidades de cada reactivo utilizadas para realizar la síntesis de 1 gramo de cada muestra del sistema Nb₂SnC_x (x=0.00,0.10,0.25).

Tabla 3.1 a) Características de los reactivos NbC, Nb, Sn y C. b) Cantidades de partida para cada reactivo para sintetizar 1g de cada muestra.

Reactivo	Punto de Fusión (C)	Densidad (g/mL)	Color	Estructura cristalina	Peso molecular (g/mol)
NbC	3500	7.6	gris oscuro	Cúbica	104.91
Nb	2468	8.4	gris metálico	FFC	92.90
Sn	232	7.3	Gris plateado	Tetragonal	118.71
C	3727	2.26	Negro	Hexagonal	12.01

a)

Reactivo	x=0.00	x=0.10	x=0.25
NbC	----	0.29944	-----
Nb	0.58701	0.32408	0.59263
Sn	0.37505	0.37648	0.37864
C	0.03794	----	0.02873

b)

De la ecuación (2) se observa que la síntesis se realizó partiendo del NbC, Nb y Sn. Posteriormente se mezclaron los polvos en un mortero de ágata para homogeneizar la mezcla y fueron compactados en un cilindro de aproximadamente 452 mm² de área de la base y 6 mm de altura; después, se introdujeron las muestras en tubos de cuarzo sellados al vacío para evitar la oxidación durante el proceso térmico. Estos tubos de cuarzo se obtuvieron al cortar un tubo de cuarzo de longitud 1.20 m en 5 partes iguales y cerrando cada uno éstos de un extremo; el proceso de sellado de los tubos se realizó utilizando una mezcla de oxígeno y acetileno. Para sellar los tubos de cuarzo con los cilindros de los polvos homogeneizados en su interior, se

extrajo el aire con ayuda de una bomba mecánica para generar vacío y finalmente se fundió el otro extremo del tubo.

En el laboratorio de síntesis de materiales del Instituto de Investigaciones en Materiales se realizó el proceso de calcinación en la mufla *Furnace 48000* a una temperatura de 1050 C durante una semana (ver figura 3.1). (El rango de temperatura de funcionamiento de la mufla es de 100 C A 1200 C, trabaja a un voltaje de 120 V y 1800 watts)



a)

b)

Figura 3.1. a) Mufla marca Furnace 48000. b) Interior de la mufla donde se llevó a cabo el tratamiento térmico del sistema $Nb_2SnC_{(1-x)}$.

3.2) Difracción de Rayos X y estudio del sistema $\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}$.

Las fases cristalinas de las diferentes muestras se identificaron mediante la técnica de difracción de rayos X en polvos utilizando el Bruker D8 ADVANCE mostrado en la figura 2, en su interior hay un tubo de rayos X, el cual tiene un ánodo de $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ ($\lambda=1.541\text{Å}$), 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) que se encuentra en la UAMI. Los difractogramas de rayos X de las muestras fueron medidos a temperatura ambiente (25 C) en un intervalo de 20° hasta 120° grados con un tamaño de paso de 0.020° , en escala 2θ . Una vez identificada la fase se ajustaron los valores de los parámetros de red y volumen de la estructura a través del refinamiento de Rietveld [1] utilizando el programa MAUD [2]; se tomó como referencia la ficha cristalográfica reportada por Bortolozzo [3] para realizar este ajuste.



Figura 3.2. Bruker D8 ADVANCE. Este equipo se encuentra en la UAMI.

3.3) Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) del sistema Nb₂SnC_(1-x).

Las propiedades electrónicas de las fases de este trabajo se estudiaron mediante la espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) utilizando el equipo *VG Microtech ESCA2000 Multilab* Sistema UHV el cual tiene una fuente de rayos X de aluminio (Al) $K\alpha$ ($h\nu = 1486.6$ eV) y un analizador CLAM4 MCD. (Se encuentra en el IIM, ver figura 3.3). Esta técnica de caracterización es una herramienta muy útil para identificar los orbitales atómicos presentes en la muestra cuando las concentraciones son mayores a 0.1%. Es posible erosionar el material con argón a distintos tiempos para saber si la estequiometría de la muestra es estable y para eliminar los óxidos presentes. En la deconvolución del espectro de alta resolución es posible identificar las fases presentes en la muestra con sus respectivas energías de enlace.

Las muestras del sistema se erosionaron en atmósfera de argón (Ar⁺) durante 10 minutos con un voltaje de 2 kV, sobre un área de 2 mm². Los factores de sensibilidad atómica relativa son constantes empíricas de calibración que se utilizan para determinar la composición de la muestra; los valores de estas constantes de calibración cambian dependiendo del orbital y del elemento que se esté trabajando; en este caso los que se utilizaron para calcular la composición de las muestras del sistema fueron: niobio Nb 3d_{5/2} = 1.876, estaño Sn 3d_{5/2} = 10.250 y carbono C 1s = 0.380. Los espectros de XPS se ajustaron con el programa SPD v 4.1 [4].



Figura 3.3 VG Microtech ESCA2000 Multilab Sistema UHV. Este equipo se encuentra en el IIM.

REFERENCIAS.

- [1] Ma. Luisa Ramón García. (2007) Introducción al Método de Rietveld. Centro de investigación en Energía. Universidad Nacional Autónoma de México.
- [2] A. Altomare, M.C. Burla, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, G. Polidori, R.J. Rizzi, *Journal of Applied Crystallography* 34 (2001), p 392.
- [3] A.D. Bortolozzo, O.H. Sant'Anna, M.S. da Luz, C.A.M. dos Santos, A.S. Pereira, K.S. Trentin, A.J.S. Machado, *Solid State Communications*. 139 (2006), p 57.
- [4] SDP v4.1 (32 bit) Copyright (2004), XPS *International*, LLC, *Compiled 17 January 2004*.

CAPITULO 4. CALCULOS EN DFT DEL SISTEMA $\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}\text{B}_x$.

4.1) Introducción.

Estudios teóricos en las fases MAX ($X=C$) [1-7] han sido reportados, son bastante interesantes debido a que presentan una relación entre las propiedades elásticas y electrónicas. Existen estudios recientes de la sustitución de carbono por nitrógeno, tal es el caso del trabajo experimental y teórico del sistema Ti_2InX ($X=C, N$) [8, 9, 10, 11]. Los resultados experimentales han mostrado un incremento de la T_c de 3.1 K a 7.3 K cuando el carbono es sustituido por el nitrógeno [8, 9], mientras que los resultados teóricos muestran que ambos materiales tienen carácter metálico y que Ti_2InN es mejor conductor que Ti_2InC [10]. Recientemente se reportó la síntesis del sistema $\text{Nb}_2\text{SC}_{(1-x)}\text{B}_x$, demostrándose que la T_c decrece de 4.8 K para Nb_2SC a 2.6 K en $\text{Nb}_2\text{SB}_{0.6}\text{C}_{0.4}$ [12], asimismo, se reporta que en concentraciones mayores de boro pierde la propiedad de superconductividad. Entre las fases MAX, el superconductor Nb_2SC tiene el valor de T_c más alto. Las capas de Nb y C juegan un papel importante en el acoplamiento electrón-fonón [8], y por otro lado Nb_2SnC es un buen conductor eléctrico, además es utilizado como ánodo en las baterías de ion litio para mejorar la carga y descarga [13, 14]. Este trabajo tiene como propósito estudiar los cálculos de primeros principios de soluciones sólidas MAX, hasta el día de hoy solo hay dos trabajos reportados en la literatura, un trabajo experimental que describe una doble solución sólida $(\text{Zr}, \text{Nb})_2(\text{Al}, \text{Sn})\text{C}$ [15] y un trabajo teórico del sistema $\text{Nb}_2\text{SC}_{(1-x)}\text{B}_x$ basado en la teoría de la funcional de la densidad [16].

En esta tesis doctoral se estudió el efecto de la sustitución de carbono (C) por boro en el compuesto Nb_2SnC $\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}\text{B}_x$ ($x = 0.00 - 1.00, \Delta x = 0.25$), se analizaron las propiedades

estructurales, vibracionales, elásticas y electrónicas en función del contenido de carbono (C) utilizando la aproximación del cristal virtual (VCA) para simular la mezcla de átomos en la solución sólida propuesta en el código CASTEP basado en la teoría de la funcional de la densidad.

4.2) Parámetros del cálculo.

Los cálculos de primeros principios fueron realizados usando el código CASTEP (Cambridge *Sequential Total Energy*) dentro de la teoría de la Funcional de la densidad. [17, 18]. La energía de intercambio y correlación fue tratada dentro de la aproximación de la densidad local (LDA), desarrolla por Ceperly y Alder y parametrizado por Perdew y Zunger [19]. Se utilizaron pseudopotenciales de ondas ultrasuaves del tipo Vanderbilt [20] para simular el comportamiento de los electrones de valencia, ya que permite llevar a cabo los cálculos a un bajo costo computacional. La configuración de valencia electrónica para cada elemento químico fue Nb $4 d^4 5 s^1$, Sn $5 s^2 5 p^2$, C $2 s^2 2 p^2$ y B $2 s^2 2 p^1$. Los cálculos de la energía total de convergencia fueron afectados por dos parámetros, por un lado, la energía cinética de corte, la cual determina el número de ondas planas en la expansión, y el número de puntos k de alta simetría que conforman la zona de Brillouin (ZB). Los resultados óptimos para la energía total de convergencia fueron obtenidos con $16 \times 16 \times 4 k$ puntos de la malla [21], las funciones de onda fueron expandidas en un conjunto de ondas planas con una energía de corte de 1000 eV, 5×10^{-6} eV/átomo para la energía total, 0.002 eV/Å para la máxima fuerza entre los átomos, 5.0×10^{-4} Å para el desplazamiento atómico máximo y 0.003 GPa para la amplitud del estrés máximo [22]. La aproximación del cristal virtual [23] fue aplicada para simular la sustitución de C por B en el

$\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}\text{B}_x$ con $x = 0.25 - 0.75$. Este modelo ignora cualquier efecto sobre las distorsiones locales cerca de los átomos y el orden no se tiene en cuenta y permite la ocupación de cada sitio desordenado por medio de átomos virtuales. El modelo VCA (por sus siglas en inglés Virtual Crystal Aproximation) no reproduce los detalles finos de estructuras desordenadas con gran precisión; sin embargo, este método ha sido implementado en las soluciones sólidas de aleaciones de Si-Ge y algunas soluciones en las fases MAX [24, 25]. En este trabajo se utilizó el método VCA dentro de una celda unitaria. Las constantes elásticas fueron calculadas a partir de la energía de deformación, la cual se define como el cambio de la energía por celda unidad en relación a su energía de equilibrio E_0 , la cual depende de los componentes del tensor de deformación [26] El método del desplazamiento finito fue utilizado para calcular las propiedades vibracionales del modelado de fases, las relaciones de dispersión fonónica y los modos fonónicos [27]. El análisis de población Mulliken fue utilizado para estimar las cargas de los átomos que forman un compuesto, para poder describir la transferencia de carga al sustituir carbono (C) por B (boro) en el compuesto Nb_2SnC [28].

REFERENCIAS.

- [1] I. R. Shein, A. L. Ivanovskii, *Metals and Superconductors*, 51 (2009), p 1608.
- [2] A. Bouhemadou *Physica B*, 103 (2008), p 2707.
- [3] I. R. Shein, A. L. Ivanovskii, v *ZhETF Pis'ma*, 91 (2010), p 446.
- [4] I. R. Shein, A. L. Ivanovskii, *Physica Status Solidi B*, 248 (2011), p 228
- [5] M. A. Hadi, M. S. Ali, S. H. Naqib, K. M. A. Islam, *International Journal of Computational Materials Science and Engineering*, 2 (2013), p 1350007.
- [6] M. Romero, R. Escamilla *Computational. Materials. Science*, 81 (2014), p 184.
- [7] N. Benayad, D. Rached, R. Khenata, F. Litimein, A. H. Reshak, M. Rabah, H. Baltache, *Modern. Physics Letters B*, 25 (2011), p 747.
- [8] FL. Meng, YC. Zhou, JY. Wang, *Scripta Materialia*, 53 (2005), p1369.
- [9] QZ. Tao, CF Hu, S. Lin, HB. Zhang, FZ Li, D. Qu, *et al. Materials Research Letters*, 2 (2014), p 192.
- [10] M. Roknuzzaman, A. K. M. A. Islam, *ISRN Condensed Matter Physics*, (2013), p 1.
- [11] M. C. Payne, M. P Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, *Reviews of Modern Physics*, 64 (1992), p 1045.
- [12] T. Rackl, L. Eisenburger, R. Niklaus, D. Johrendt, *Physical Review Materials*, 3 (2019), p 054001-1.

- [13] A. D. Bortolozzo, Z. Fisk, O. H. Sant'Anna, C. A. M dos Santos, A. J.S. Machado A, *Physica C*, 469 (2009), p 256.
- [14] S. Zhao, Y. Dall'Agnese, X. Chu, X Zhao, Y. Gogotsi, Y. Gao, *ACS Energy Letters*, 4 (2019), 4, p 2452.
- [15] T. Lapauw, B. Tunca, D. Potashnikov, *et al.*, *Scientific Reports*, 8 (2018), p 12801.
- [16] S. K. Mitro, M. A. Hadi, F. Parvin, R. Majumder, S. H. Naqib, AKMA Islam, *Journal of Materials Research and Technology*, 11 (2021), p 1969.
- [17] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14 (2002), p 2717.
- [18] J. P. Perdew, Y. Wang, *Physical Review B*, 45 (1992), p 13244.
- [19] K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee, D. Vanderbilt, *Physical Review. B*, 47 (1993), p 10142.
- [20] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Physical. Review B*, 13 (1976), p 5188.
- [21] L. Bellaiche, D. Vanderbilt D., *Physical Review. B*, 61 (2000), 61, p 7877.
- [22] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M. C. Payne, J. *Phys. Condens. Matter* 14 (2002) 2717.
- [23] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica*, A32 (1976), p 751.
- [24] EZ. Solvas, MA. Hadi, D. Horlait, DC. Parfitt, A. Thibaud, A. Chroneos, *et al.*, *Journal of the American Ceramic Society*, 100 (2017), p 3393.

[25] Zhao Xu-Shan, Shang Shun-Li, Liu Zi-Kui, Shein Jian-Yu, *Journal of Nuclear Materials*, 415, (2011) 13-17.

[26] B. Montanari, N. M. Harrison, *Chemical Physics Letters*, 364 (2002), p 528.

[27] R.S. Mulliken, *The Journal of Chemical Physics*, 23 (1955), p 1833.

[28] P. Chakraborty, A. Chakrabarty, A. Dutta, T. Saha-Dasgupta, *Physical Review Material*, 2 (2018), p 103605.

CAPITULO 5. RESULTADOS DEL SISTEMA $\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}$.

5.1) Estructura cristalina y refinamiento por el método de Rietveld del sistema $\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}$.

La figura 5.1 muestra los difractogramas de rayos X del sistema Nb_2SnC_x ($x=0.00$, $x=0.10$, $x=0.25$) donde se identifica la fase Nb_2SnC (ICSD 00-028-1395) y la impureza NbO (ICSD 01-074-1709). En la figura 5.2 se observa el pico más intenso localizado en 37.44° para la concentración $x=0.00$; se observa un corrimiento hacia la derecha conforme disminuye el contenido de carbono, esto indica un cambio en los parámetros de red y el volumen de la celda unitaria. En la figura 5.3 se muestra el refinamiento por el método de Rietveld para la muestra $x=0.00$; la gráfica de color negro es el difractograma experimental de la muestra, el rojo el ajuste y la línea inferior a las dos anteriores, el residuo de éstas, además, se identifican los picos de la fase y los de la impureza NbO . Se repite el mismo procedimiento para las otras dos concentraciones, es decir $x=0.10$ y $x=0.25$, sus refinamientos se muestran en las gráficas 5.4 y 5.5 respectivamente.

La tabla 5.1 muestra los resultados del refinamiento de Rietveld del sistema, en las filas superiores se encuentran los valores del ajuste para los parámetros de red en comparación con los reportados por Bortolozzo *et al* [1]. Los resultados de los refinamientos son adecuados dado que el valor de χ^2 se aproxima a 1 (se encuentran entre 1.3 y 1.6) En las últimas filas se tienen los porcentajes de composición de las muestras; esto es; el porcentaje de la fase del sistema y de las impurezas; de los cuales podemos concluir que el proceso de síntesis fue óptimo ya que las impurezas del sistema están por debajo del 11%.

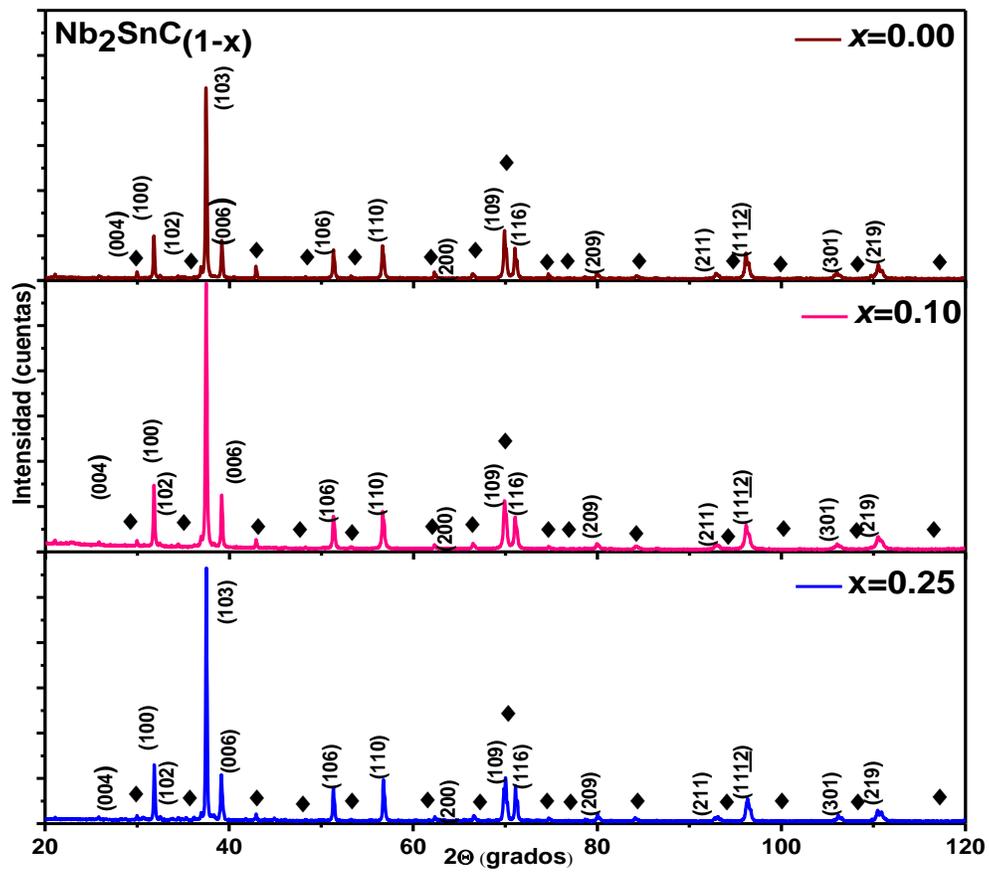


Figura 5.1. Difractogramas de rayos X del sistema Nb₂SnC_(1-x) (x=0.00, 0.10, 0.25)

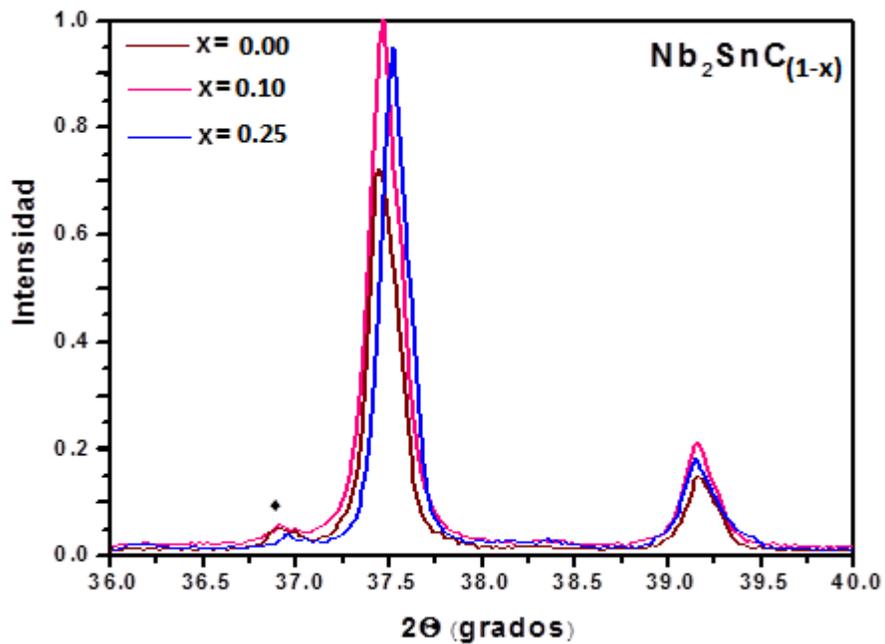


Figura 5.2. Difractograma de rayos X del sistema $\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}$ medido desde el ángulo 36° .

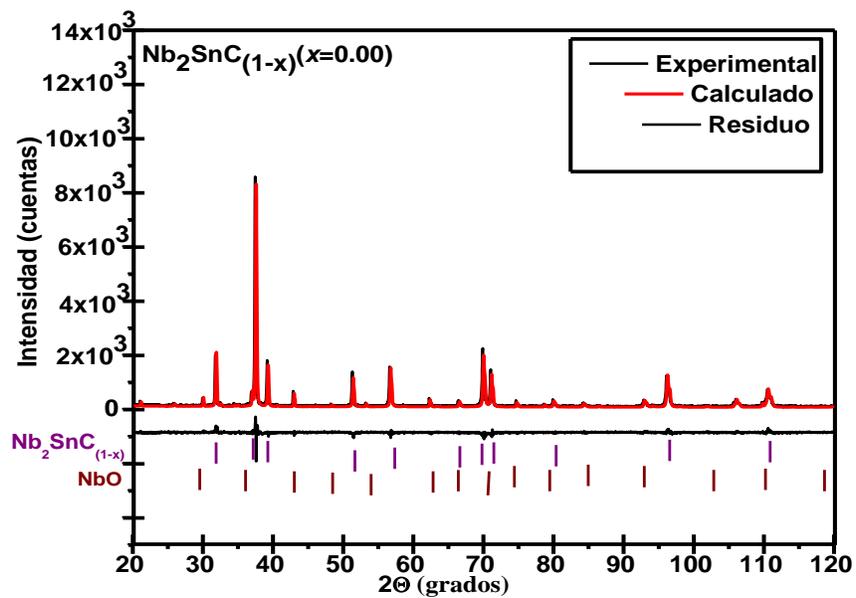


Figura 5.3. Refinamiento del sistema $\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}$ ($x=0.00$).

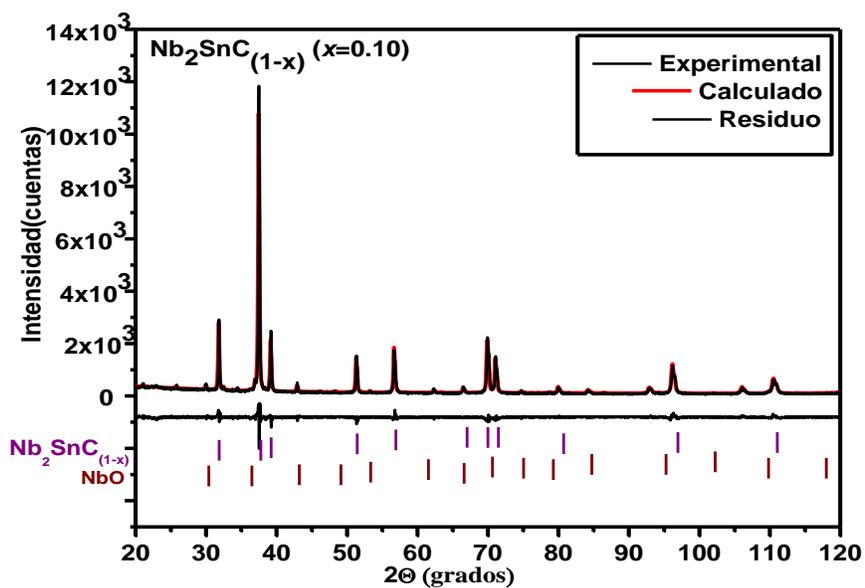


Figura 5.4. Refinamiento del sistema $\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}$ ($x=0.10$).

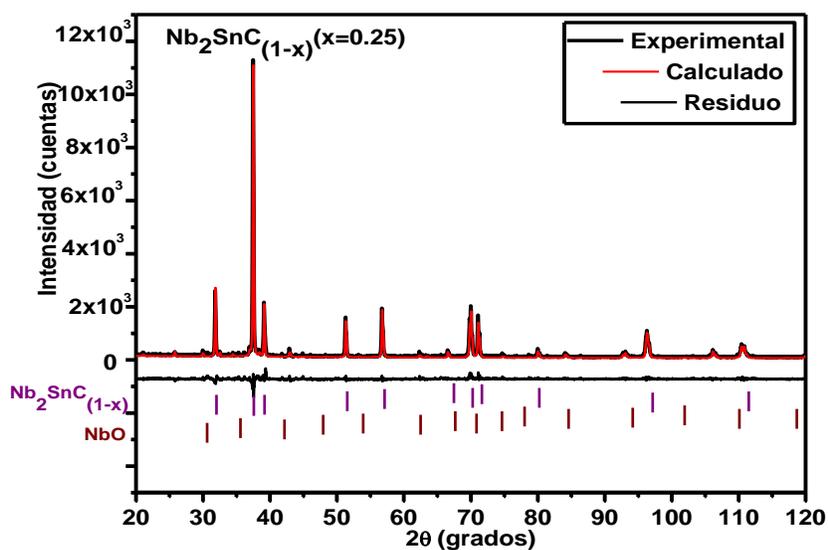


Figura 5.5. Refinamiento del sistema $\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}$ ($x=0.25$).

Tabla 5.1 Resultados de Refinamiento del Rietveld del sistema $\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}$. Parámetros de red, criterios del ajuste del refinamiento y las impurezas presentes en el sistema.

Muestra	x=0.00	x=0.10	x=0.25
Parámetro a (Å)	3.24644(5)	3.24507(6)	3.24199(5)
Parámetro c (Å)	13.78425(1)	13.78829(6)	13.80214(9)
Volumen (Å ³)	125.814	125.745	125.632
Z _{Nb}	0.0827(2)	0.0820(2)	0.0822(2)
χ^2	1.399	1.543	1.596
R _B	8.882	8.342	10.800
R _{exp}	7.886	6.699	7.299
R _{wp}	11.036	10.337	11.650
$\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}$	89.49(0)	93.64(0)	95.30(6)
NbO	9.53(0)	6.36(4)	4.57(0)
Nb ₆ C ₅	0.98(8)	---	0.13(8)
Ref.[1] Exp 0 GPa	a=3.2200 c=13.7070		

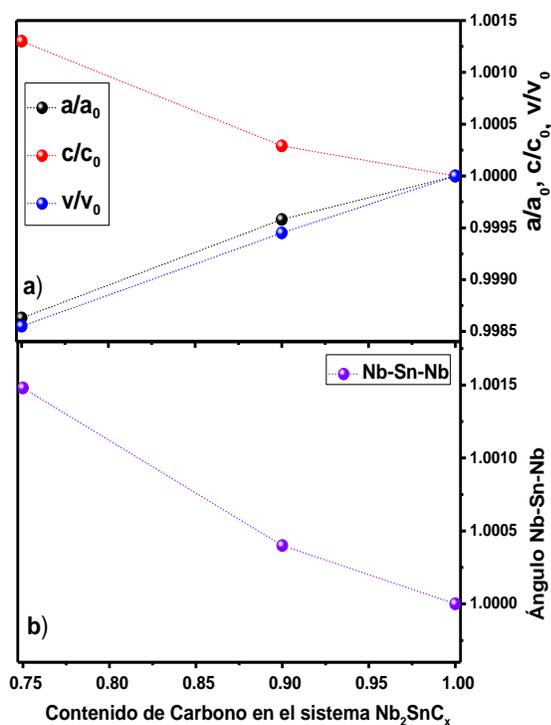


Figura 5.6 a) Parámetros de red normalizados a/a_0 , c/c_0 , V/V_0 , c/a a 0 GPa. b) Ángulo Nb-Sn-Nb normalizado. Ambos incisos en función del contenido de carbono en el sistema $\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}$.

En la figura 5.6 a) Se muestran los parámetros de red a, c y el volumen V normalizados. De la tabla 1 se observa que el parámetro a disminuye conforme decrece el contenido de carbono en el sistema, siendo 3.2464 \AA el valor de a para concentración $x=0.00$ y 3.2419 \AA para el parámetro a de la muestra $x=0.25$. Como consecuencia el volumen presenta la misma tendencia, tenemos un valor para el volumen de 125.814 \AA^3 para $x=0.00$ y para la muestra $x=0.25$ el volumen es 125.632 \AA^3 .

Observamos de la figura 5.6 b) que el ángulo Nb-Sn-Nb aumenta conforme incrementan las vacancias de carbono en el sistema; en consecuencia, hay un incremento en el parámetro c , que cuyo valor es 13.7842 \AA en la fase Nb_2SnC y 13.8021 \AA en la $\text{Nb}_2\text{SnC}_{0.75}$ mostrado en la tabla 1. En la figura 5.7 se muestra el ángulo formado por Nb-Sn-Nb; los enlaces que forman este ángulo se encuentran indicados en color rojo.

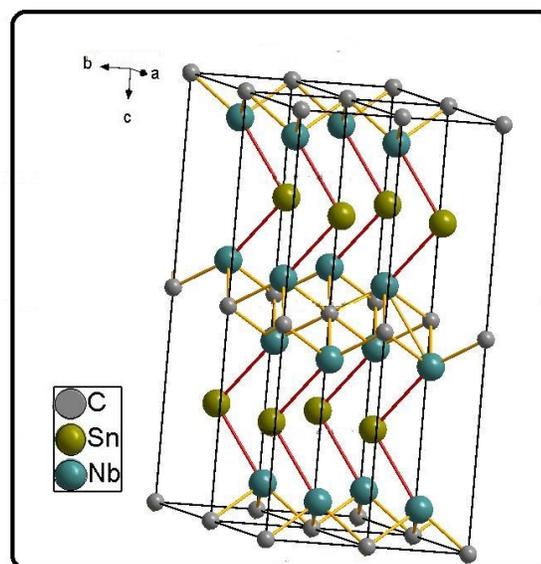


Figura 5.7 Estructura cristalina de la celda unitaria del Nb_2SnC . En rojo se muestra el ángulo Nb-Sn-Nb.

5.2) Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) del sistema Nb₂SnC_(1-x).

En la figura 5.8 se muestra la deconvolución del orbital Nb $3d$ para el sistema Nb₂SnC_x (x=1.00, 0.90, 0.75). La contribución mayoritaria corresponde al orbital Nb $3d_{5/2}$ localizado a 203.50 eV asociado al Nb₂SnC, este valor va de acuerdo por lo reportado por M. Romero [2]. En color verde y de menor intensidad se observa el orbital Nb $3d_{5/2}$, cuya energía de enlace es 204.06 eV y está asociado a NbC_(1-x), el cual se relaciona directamente con la disminución del carbono, siendo este valor del mismo orden en magnitud que el reportado por otros autores para el NbC [3-7]. También se identifican las impurezas del sistema, las cuales son: NbO₂ en 205.17 eV y Nb₂O₅ en 207.60 eV. Estos valores son del mismo orden en magnitud que los reportados en las referencias [2, 3, 6-10].

Las siguientes gráficas (de la figura 5.9 a la 5.13) muestran los espectros asociados a Nb $3d$ de las impurezas NbO₂ y Nb₂O₅ reportados en otros trabajos. [2, 3, 6-10].

La figura 5.14 muestra la deconvolución del orbital Sn $3d$ para el sistema Nb₂SnC_(1-x) (x=0.00, 0.10, 0.25). El pico de mayor intensidad del orbital Sn $3d_{5/2}$, identificado en azul, tiene una energía de enlace de 485.16 eV y está asociado a la fase Nb₂SnC, lo que está en buen acuerdo con lo reportado por M. Romero [2]. La disminución de carbono se encuentra en 485.65 eV, identificada en color verde (NbC_(1-x)).

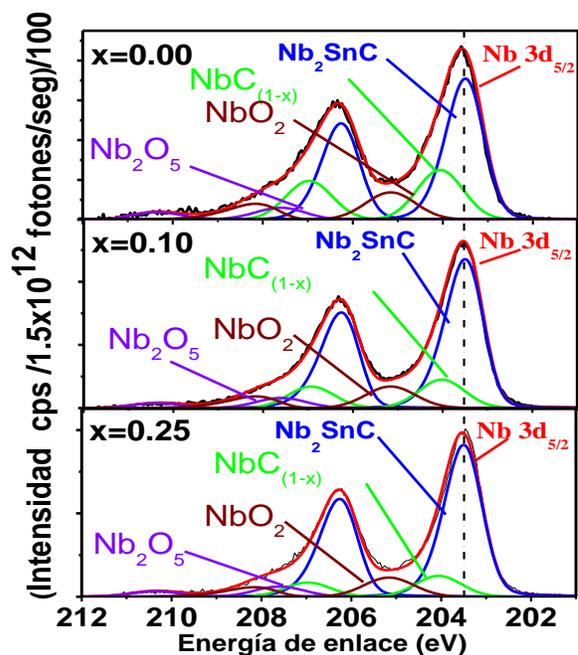


Figura 5.8. Espectro de deconvolución del orbital Nb 3d del sistema $Nb_2SnC_{(1-x)}$ ($x=0.00, 0.10, 0.25$). Se identifica la fase, la disminución de carbono en el NbC y las impurezas.

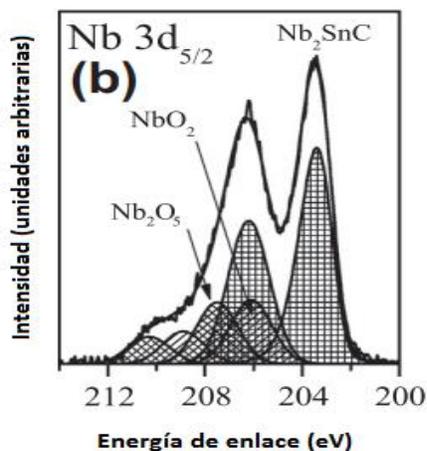


Figura 5.9. Deconvolución del espectro de XPS de alta resolución del orbital del Nb 3d del Nb_2SnC reportado por M. Romero *et.al* [2].

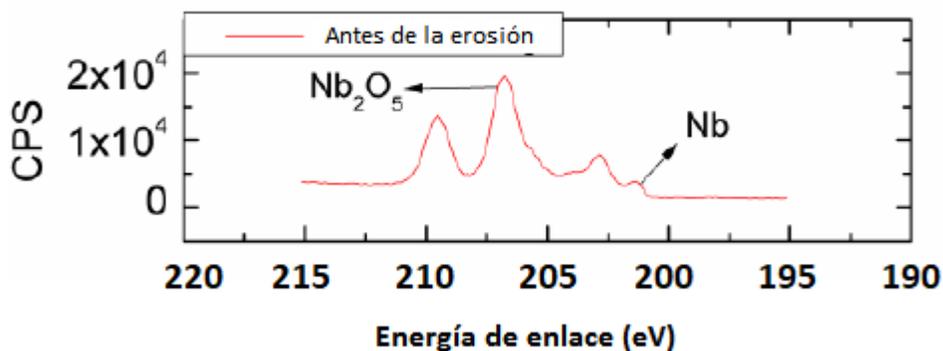


Figura 5.10. Espectros de XPS de alta resolución del orbital Nb 3d antes de la erosión de GCIB (siglas en inglés Gas Cluster Ion Beam), reportado por Ziqin Yang *et al* [3].

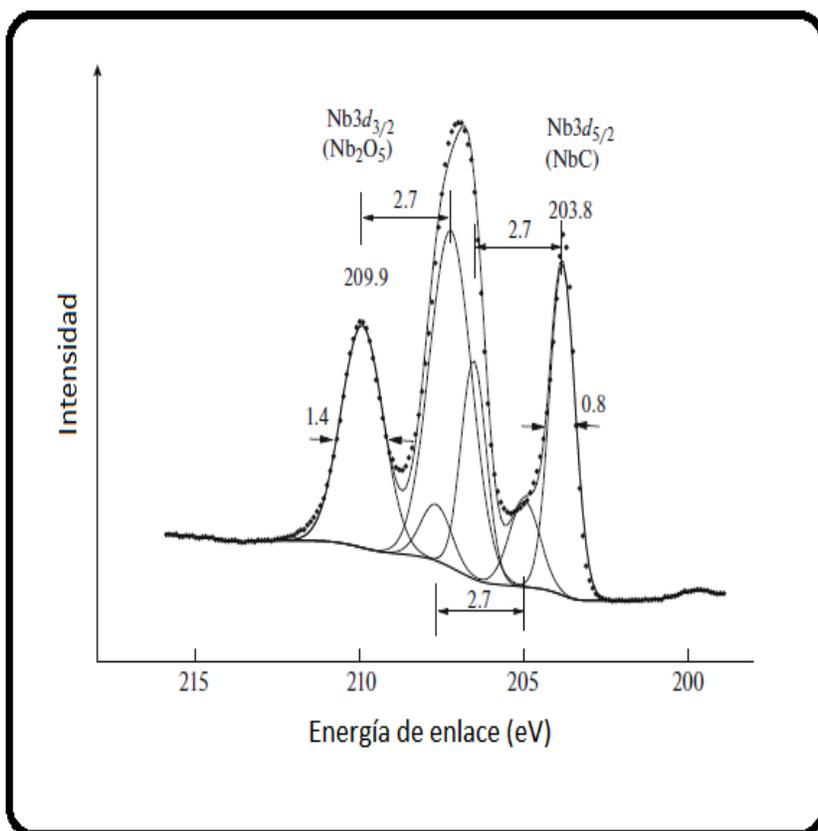


Figura 5.11. Espectros de XPS de la capa superficial del NbC/C (compuesta por nueve átomos de carbono y por un átomo de Nb) del orbital 3d reportado por E. G. Il'in [6].

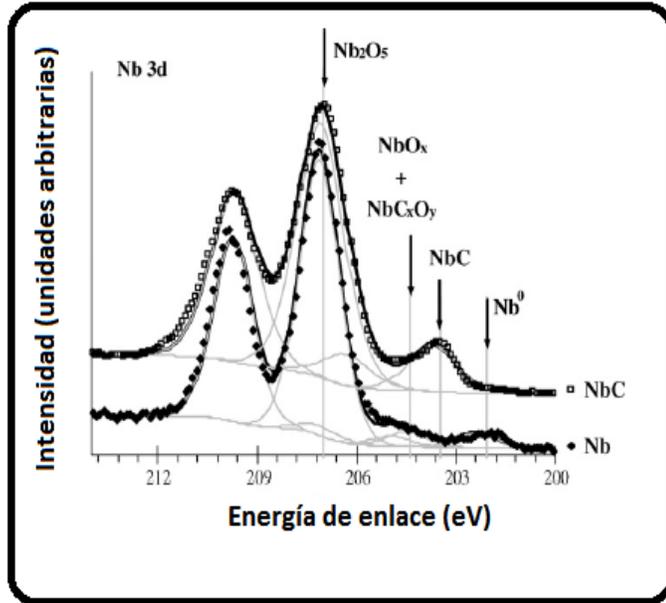


Figura 5.12. Espectros de XPS del orbital Nb 3d de las muestras Nb y NbC reportados por M.T. Marques *et. al* [7].

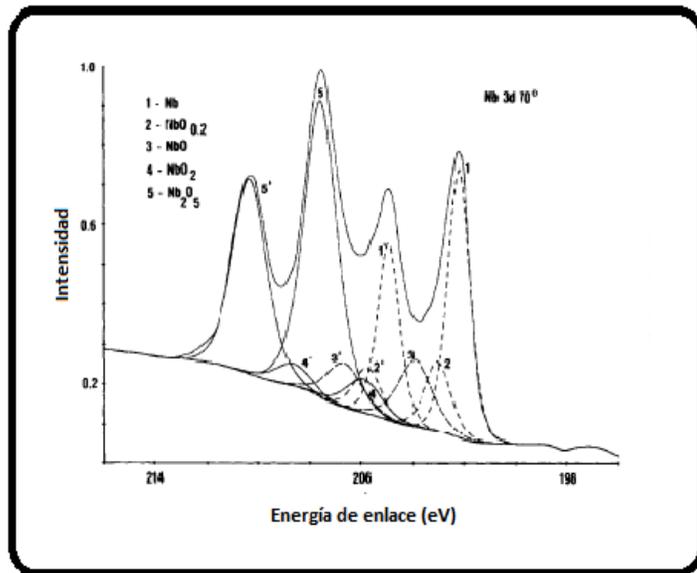


Figura 5.13. Espectros de XPS del óxido de niobio en el orbital Nb 3d ajustado por las cinco estequiometrias reportado por A. Darlinski y J. Halbritter [8].

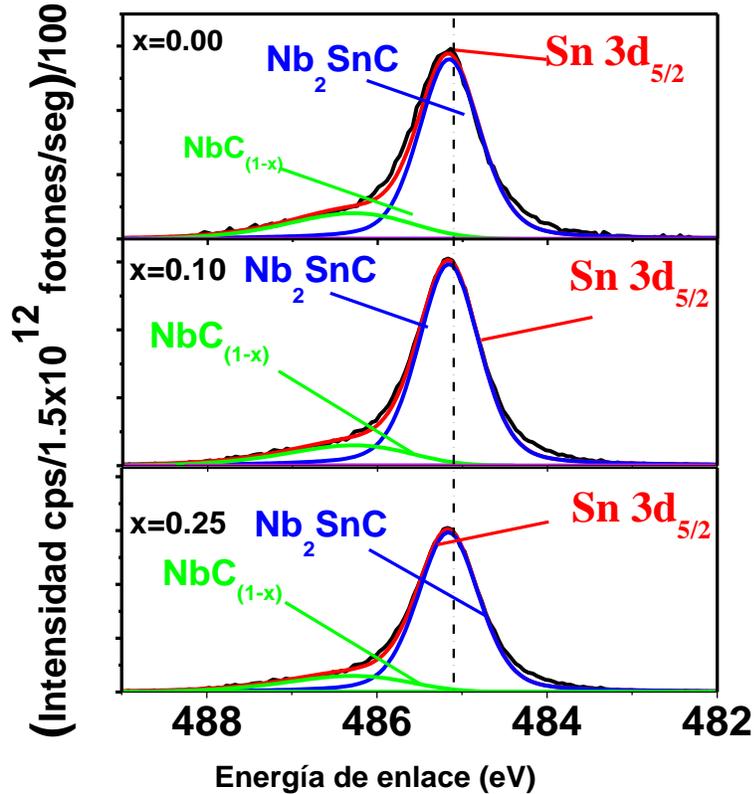


Figura 5.14. Espectro de deconvolución del orbital Sn 3d del sistema $\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}$ ($x=0.00, 0.10, 0.25$). Se identifica la fase y la disminución de C en el NbC.

En la figura 5.15 se muestra el orbital $C 1s$ asociado al Nb_2SnC señalado en color azul, su energía de enlace es 283.10 eV lo cual va de acuerdo con lo reportado por M. Romero [2]. En la concentración $x=0.00$ se observa, de 283.7 eV hasta 284.5 eV, una curva ascendente en color rosa, que corresponde a carbono sin reaccionar. En las muestras restantes la curva de la fase Nb_2SnC y la del orbital $C 1s$ se encuentran superpuestas. La tabla 5.2 muestra la composición elemental relativa en porcentaje de los elementos Nb, Sn y C del sistema $\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}$, así como las energías de enlace de Nb_2SnC y $\text{NbC}_{(1-x)}$ en cada uno de los orbitales, en este caso $\text{Nb } 3d_{5/2}$, $\text{Sn } 3d_{5/2}$ y $C 1s$. Se observa que la cantidad de carbono disminuye si aumenta la cantidad de

vacancias en el sistema, esto es consistente con las intensidades del $\text{NbC}_{(1-x)}$ en las figuras 5.8 y 5.14, que muestra la deconvolución de los orbitales del niobio y del estaño respectivamente. Para realizar el cálculo de la composición elemental relativa no se consideraron las impurezas del sistema.

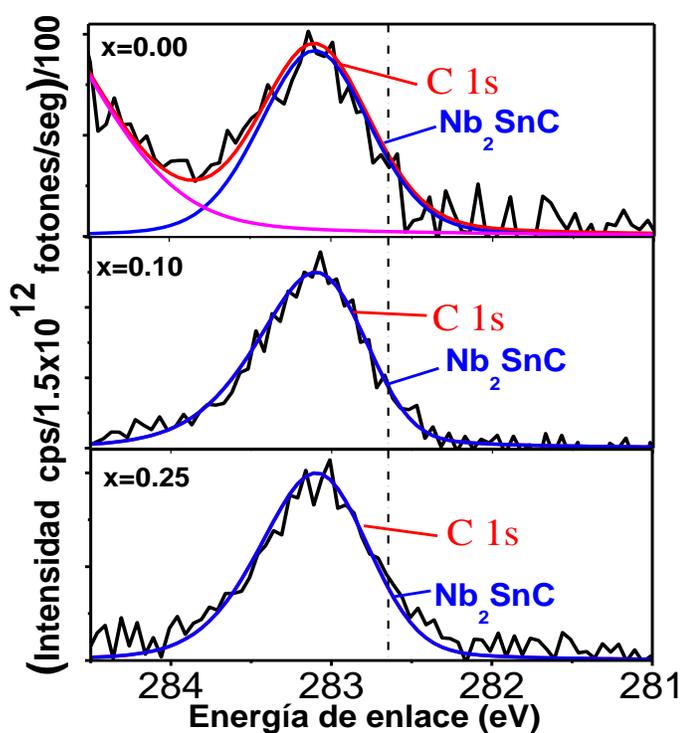


Figura 5.15. Espectro de deconvolución del orbital C 1s del sistema $\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}$ ($x=0.00, 0.10, 0.25$). Se identifica la fase y carbono sin reaccionar (color rosa).

Tabla 5.2. Composición elemental relativa (%) de los elementos Sn, Nb y C, de las muestras del sistema Nb₂SnC_(1-x), junto con las energías de enlace de Nb₂SnC, NbC y NbC_(1-x) dentro de los orbitales Nb 3d_{5/2}, Sn 3d_{5/2} y C 1s, en comparación con los valores reportados por otros autores. [2-8].

Muestra	x=0.00	x=0.10	x=0.25
Composición elemental relativa			
Nb	57.5	57.8	50.7
Sn	19.7	20.6	29.2
C	22.8	21.6	20.1
Energías de enlace eV			
Nb 3d_{5/2}	Nb ₂ SnC		203.50
	Ref. [2] Nb ₂ SnC		203.46
	NbC _(1-x)		204.06
	Ref. [8] NbC _{0.995}		203.70
	NbC		
	Ref. [3]		204.28
	Ref. [4]		204.70
	Ref. [5]		203.80
	Ref. [6]		204.00
	Ref. [7]		203.70
Sn 3d_{5/2}	Nb ₂ SnC		485.16
	Ref [2] Nb ₂ SnC		484.99
	NbC _(1-x)		485.65
C 1s	Nb ₂ SnC		283.10
	NbC _(1-x)		
	Ref [2] Nb ₂ SnC		282.88

La estructura cristalina del compuesto Nb₂SnC está constituida por octaedros formados por átomos de niobio (Nb), los cuales tienen en su interior un átomo de carbono, los octaedros se encuentran separados por planos de estaño (Sn), entonces, si disminuye la cantidad de carbono en el sistema, existirán algunos octaedros sin carbono en su interior.

Considerando el estudio de la disminución de carbono realizado en el NbC por A. Darlinski *et al.* [8], el cual reporta una disminución en la energía de enlace conforme decrece la cantidad de carbono (C), esto es, para NbC 204.10 eV y NbC_{0.995} 203.70 eV, por lo tanto la energía de enlace en el sistema Nb₂SnC_(1-x) muestra una disminución directa en el NbC_(1-x) conforme disminuya la cantidad del carbono, se reporta en la tabla 2.

A partir de la composición elemental relativa se puede calcular la estequiometría obtenida de XPS para el sistema. En el caso de la muestra $x=0.00$ la composición obtenida a través de esta técnica es Nb_{2.30}Sn_{0.80}C_{0.91}, en $x=0.10$ corresponde a Nb_{2.31}Sn_{0.82}C_{0.86} y finalmente para $x=0.25$ Nb_{2.03}Sn_{1.17}C_{0.80}; entonces podemos concluir que cuando se pasa de $x=0.00$ hasta $x=0.25$ la composición relativa de carbono (C) disminuye. En el caso del estaño existe un incremento conforme disminuye la cantidad de carbono en el sistema de $x=0.00$ a $x=0.10$; en $x=0.25$ el estaño (Sn) está compensando la disminución de carbono (C) y de niobio (Nb) en el sistema.

La figura 5.16 muestra el volumen de la celda unitaria en función de la concentración de carbono en el sistema Nb₂SnC_(1-x), donde el volumen disminuye conforme decrece la cantidad de carbono en el sistema. En la figura 5.17 se grafica la composición elemental relativa de carbono (%) en función de la concentración de carbono en el sistema, la cual es consistente, ya que, si la concentración de carbono en el sistema disminuye, el porcentaje de carbono relativo en el mismo también, y por lo tanto el volumen de la celda unitaria también disminuye, como se muestra en la gráfica 5.18.

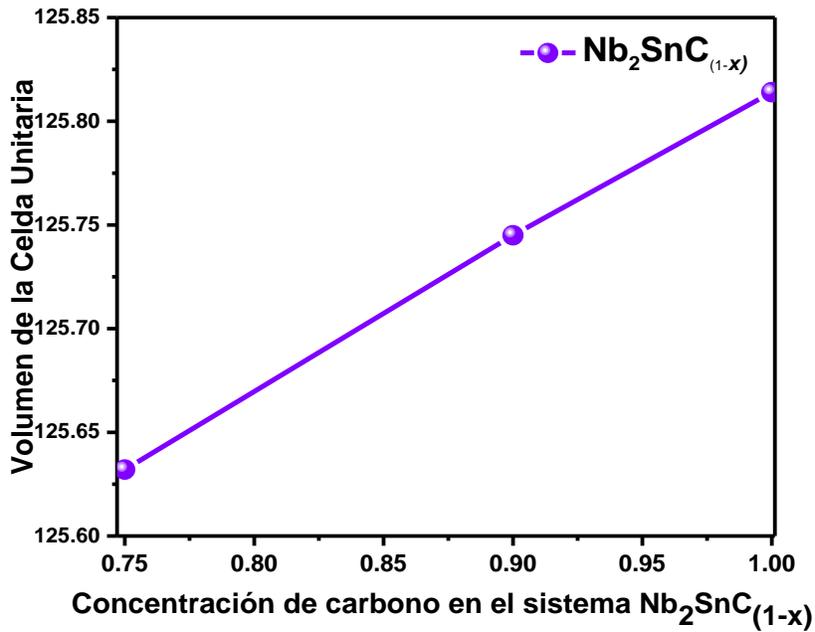


Figura 5.16. Volumen de la celda unitaria en función del contenido de Carbono en el sistema $Nb_2SnC_{(1-x)}$ por XPS.

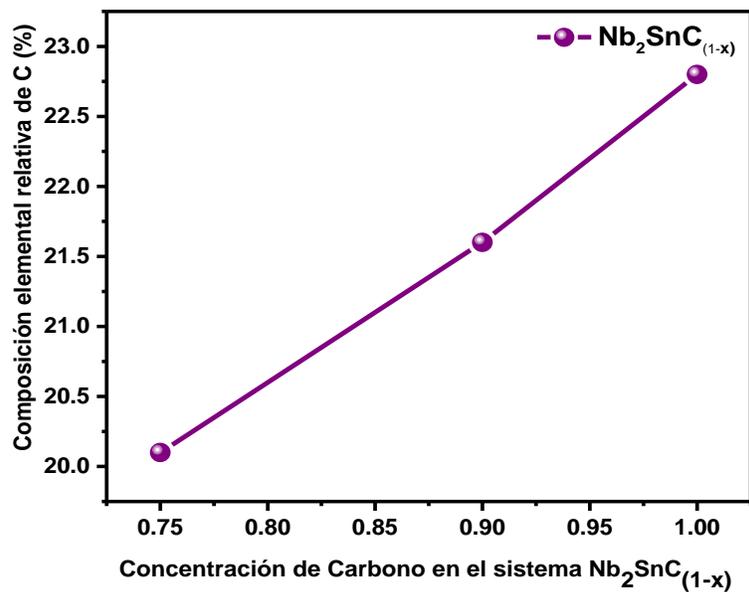


Figura 5.17. Composición Elemental Relativa de Carbono en función del contenido en el sistema $Nb_2SnC_{(1-x)}$ por XPS.

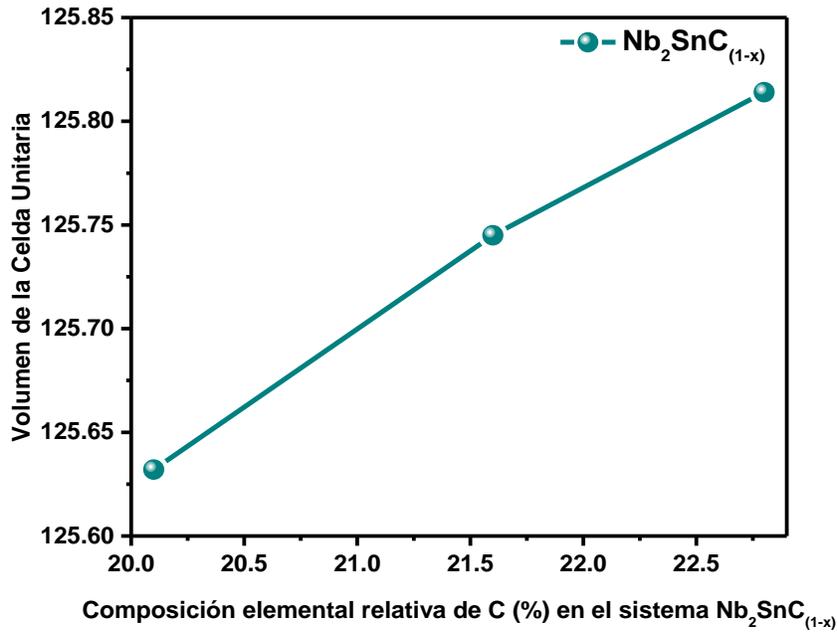


Figura 5.18. Volumen de la celda unitaria en función de la Concentración Relativa de C (%) en el sistema Nb₂SnC_(1-x) por XPS.

La energía de ionización E_i de un nivel particular de un átomo depende del potencial que generan los electrones de la banda de valencia del átomo y de los electrones de los átomos de alrededor.

$$E_i = E_i^0 + kq_i + \sum \frac{q_i}{r_{ij}} \quad (1)$$

Donde E_i^0 es la energía de referencia sin desplazamiento químico, kq_i es la contribución de los electrones de la banda de valencia al desplazamiento, k tiene en cuenta la interacción de los electrones de niveles de valencia y el núcleo, q_i es la carga de los electrones de valencia, y el tercer término es el potencial generado por los átomos de alrededor. De manera general podemos decir que la BE (BE por sus siglas en inglés, energía de enlace) del átomo central

aumenta a medida que se incrementa la electronegatividad de los átomos unidos [11]. En la tabla 3 se muestran las energías de enlace y los cambios químicos de los orbitales Nb $3d_{5/2}$, Sn $3d_{5/2}$ y C $1s$ de las fases $Nb_2SnC_{(1-x)}$ y $NbC_{(1-x)}$.

Nótese que el cambio químico del orbital Nb $3d_{5/2}$ es positivo y el del orbital $1s$ C del carbono es negativo, lo cual indica que la transferencia de carga se está llevando a cabo del niobio al carbono, esto se debe a que el carbono es más electronegativo que el niobio, tal como lo reporta M. Romero *et. al* [2] en los estudios de XPS realizados a Nb_2SnC y Nb_2SC . Existen reportes de valores similares de los cambios químicos en los carburos de metales de transición [12], como es el caso de M. W. Barsoum, quien obtuvo valores similares en la fase Nb_2AsC [13]. Los valores de electronegatividad son: C (2.55), Sn (1.8) Nb (1.6), los cuales fueron tomados directamente de la tabla de electronegatividad de Pauli [14].

Tabla 5.3. Energías de enlace y cambios químicos del sistema $Nb_2SnC_{(1-x)}$.

Fase	Nb $3d_{5/2}$	$\Delta Nb 3d_{5/2}$	Sn $3d_{5/2}$	$\Delta Sn 3d_{5/2}$	C $1s$	$\Delta C 1s$
Nb_2SnC	203.50	1.1	485.16	0.26	283.10	-1.7
$NbC_{(1-x)}$	204.06	1.66	485.65	0.75	283.10	-1.7
Nb	202.40	---	---	---	---	---
Sn	---	---	484.90	--	---	---
C	--	---	---	---	284.80	---

5.3) CONCLUSIONES.

En este trabajo se sintetizó el sistema $\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}$ a través de la reacción en estado sólido en tubos de cuarzo sellados al vacío y se identificaron las fases presentes con base a la técnica de difracción de rayos X en polvos. Posteriormente se realizó el refinamiento de Rietveld para cada una de las muestras. En los resultados obtenidos se observó 9.5% de NbO. Respecto a los parámetros estructurales, el parámetro a y el volumen de la celda unitaria disminuyen conforme decrece la cantidad de carbono en el sistema. A diferencia del parámetro c , el cual aumenta conforme disminuye la cantidad de carbono, esto es consecuencia del incremento del ángulo formado por Nb-Sn-Nb.

En las medidas de XPS la energía de enlace del sistema $\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}$ disminuye directamente en $\text{NbC}_{(1-x)}$ cuando la cantidad de carbono disminuye, tal como lo reporta Darlinski [8]. Además, se observó una disminución en la cantidad de carbono en el sistema a partir de la composición relativa. Adicionalmente se calculó la estequiometría de las muestras, los resultados fueron $\text{Nb}_{2.30}\text{Sn}_{0.80}\text{C}_{0.91}$, $\text{Nb}_{2.31}\text{Sn}_{0.82}\text{C}_{0.86}$, $\text{Nb}_{2.03}\text{Sn}_{1.17}\text{C}_{0.80}$, para $x=0.00$, $x=0.10$ y $x=0.25$ respectivamente, por lo tanto, podemos concluir que cuando la cantidad de C decrece, el Sn compensa la disminución de C y Nb en el sistema. Además, a partir del cálculo del cambio químico se concluye que la transferencia de carga se lleva a cabo del Nb al C, siendo este último más electronegativo, tal como lo M. Romero *et. al.* [2].

REFERENCIAS.

- [1] A.D. Bortolozzo, O.H. Sant'Anna, M.S. da Luz, C.A.M. dos Santos, A.S. Pereira, K.S. Trentin, A.J.S. Machado, *Solid State Communications* 139 (2006), p 57.
- [2] M. Romero, L. Huerta, T. Akachi, J.L. Sánchez Llamazares, R. Escamilla. *Journal of Alloys and Compounds* 579 (2013), p 516.
- [3] Z. Yang, X. Lu, W. Tan, J. Zhao, D. Yang, Y. Yang, Y. He, K. Zhou. *Applied Surface Science*. 439 (2018), p 1119.
- [4] G. Greczynski, D. Primetzhofer, L. Hultman. *Applied Surface Science* 436 (2018), p 102.
- [5] Yu. A. Teterin, A. S. Baev. (1987) *Rentgenovskaya fotoelektronnaya spektroskopiya soedinenii lantanoidov (X-ray Photoelectron Spectroscopy of Lanthanide Compounds)*, Moscow: TsNIIAtominform.
- [6] E. G. Il'in, A. S. Parshakov, Yu. A. Teterin, K. I. Maslakov, and A. Yu. Teterin, *Inorganic Materials* 56 (2020), p 443.
- [7] M.T. Marques, A.M. Ferraria, J.B. Correia, A.M. Botelho do Rego, R. Vilar. *Materials Chemistry and Physics* 109 (2008), p 174.
- [8] A. Darlinski, J. Halbritter. *Surface and Interface Analysis* 10 (1987), p 223.
- [9] M. Grundner, J. Halbritter, *Surface Science* 136 (1984), p 144.
- [10] J. Halbritter, *Habilitationsarbeit Universität und Kernforschungszentrum, GmbH Karlsruhe* (1985) *Applied Physics*. A 43 (1987), p 1.

[11] K. Siegbahn et al (1969). *ESCA Applied to Free Molecules*. Amsterdam, North Holland.

[12] A. N. Macinnes, A. R. Barron, J. J. Li, T.R. Gilbert. *Polyhedron* 13 (1994), p 1315.

[13] M.W. Barsoum, A. Crossley, S.J. Myhra, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 63 (2002), p 2063.

[14] L. Pauling (1957). *The Nature of the Chemical Bond, third ed.*, Cornell University Press, Ithaca, NY.

CAPITULO 6. RESULTADOS DEL SISTEMA $\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}\text{B}_x$.

6.1) Estudio de la estructura cristalina.

La fase Nb_2SnC tiene simetría cristalina hexagonal y cristaliza en el grupo espacial $P6_3/mmc$ (No.194). La celda unidad contiene dos moléculas y 8 átomos; las posiciones de Wyckoff son Nb $4d$ ($1/3, 2/3, z$), C $2a$ (0,0,0) y Sn $2d$ ($1/3, 2/3, 3/4$) [1]. La celda unitaria consiste en un octaedro Nb_6C intercalado con átomos de estaño.

La geometría se optimizó para disminuir la energía de las fases y obtener el mínimo estable. La tabla 6.1 muestra los valores de los parámetros de red, el volumen de la celda unitaria y la longitud de los enlaces Nb-C/B y Nb-Sn del sistema $\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}\text{B}_x$ en función del contenido de boro, comparado con otros valores experimentales y teóricos ya reportados [2].

Tabla 6.1. Parámetros de red, volumen de la celda unitaria, longitudes de los enlaces Nb-C/B y Nb-Sn del sistema $\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}\text{B}_x$.

Cont. B(x)	a(Å)	c(Å)	Volumen(Å ³)	Nb-C/B(Å)	Nb-Sn(Å)
0.00	3.2428	13.6219	124.05	2.2137	2.9074
0.25	3.2448	13.6437	124.41	2.2238	2.8993
0.50	3.2508	13.6781	125.18	2.2337	2.8981
0.75	3.2526	13.77	126.16	2.2446	2.9024
1.00	3.2525	13.8850	127.21	2.2595	2.9036
Ref. [3]	3.2200	13.7070	123.08	---	---
Ref. [4]	3.2006	13.5345	120.07	---	---
Ref. [1]	3.2630	13.9060	128.25	---	---

La figura 6.1 a) muestra la variación de los parámetros de red y el volumen normalizados de la celda unitaria, mientras que en el inciso 6.1 b) se graficaron las longitudes de los enlaces normalizados Nb-C/B y Nb-Sn en función del contenido de boro.

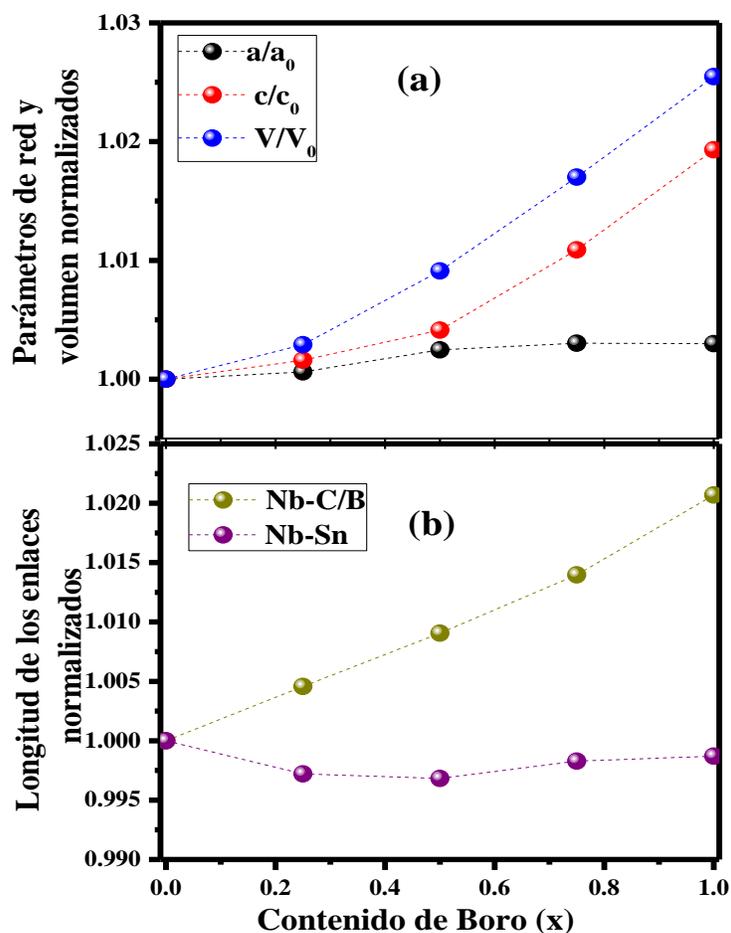


Figura 6.1.a) Parámetros de red normalizados y volumen de la celda unitaria. b) Enlaces normalizados del sistema $Nb_2SnC_{(1-x)}B_x$.

Debido a la diferencia del radio iónico entre el C (0.16 Å) y B (0.27 Å) [5], la sustitución de átomos de C por B induce un incremento en los parámetros de red y el volumen de la celda

unitaria conforme se incrementa el contenido de boro. Por lo tanto, para $x=1.0$ los parámetros de red a y c incrementan alrededor de 0.7% y 1.8% respectivamente. Como consecuencia, hay un incremento alrededor del 3% en el volumen de la celda unitaria. Resultados similares fueron obtenidos en trabajos teóricos y experimentales en $Nb_2SC_{(1-x)}B_x$ [6], $V_2AlC_{(1-x)}B_x$ y las fases $M_2AlC_{(1-x)}B_x$ ($M=Sc, Ti, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf$ o Ta) [7].

La figura 6.1 a) muestra la sustitución de átomos de C por B, el parámetro c incrementa más rápido que el parámetro a , porque la tasa de incremento es más rápida en las longitudes de los enlaces Nb-C/B que en Nb-Sn, como lo muestra la figura 6.1 (b). Además, podemos observar que la longitud de los enlaces Nb-Sn permanecen esencialmente sin cambio. Por lo tanto, los átomos de Nb y Sn en la capa intermedia de C se acercan más, y por lo tanto sus interacciones son más fuertes. Consecuentemente, esos cambios en la longitud de los enlaces tienen como resultado una anisotropía que podría afectar las propiedades físicas de esas fases.

6.2) Estabilidad y propiedades mecánicas.

Las cinco constantes elásticas independientes C_{ij} fueron calculadas para describir el comportamiento del sistema $Nb_2SnC_{(1-x)}B_x$ a través del método lineal finito tensión-tensión. La tabla 6.2 y la figura 6.2 (a) muestran los valores de las constantes elásticas calculadas C_{11} , C_{33} , C_{12} , C_{13} y C_{44} para la estructura hexagonal. Los valores de las constantes elásticas del Nb_2SnC son consistentes con los valores reportados previamente [3, 8, 1]. El criterio de Born considera los siguientes criterios de estabilidad: $C_{11} > 0$, $(C_{11} - C_{12}) > 0$, $C_{44} > 0$ y $(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0$ para definir la estabilidad de la estructura [55]. La tabla 6.2 muestra las

constantes elásticas calculadas, las cuales satisfacen los criterios antes mencionados, por tanto, la fase $\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}\text{B}_x$ es mecánicamente estable.

Es bien conocido que las constantes elásticas C_{11} y C_{33} muestran la resistencia a la compresión lineal a lo largo de los ejes a y c respectivamente. Las constantes elásticas C_{12} , C_{13} y C_{44} están relacionadas con la elasticidad del material. La tabla 6.2 muestra que para todas las concentraciones se cumple que $C_{33} > C_{11}$. Este resultado indica que estos materiales son más resistentes a la compresión lineal a lo largo del eje c que a lo largo del eje a ; en otras palabras, el enlace atómico es más fuerte sobre el eje c que sobre el eje a .

El módulo elástico para el material policristalino se derivó de las constantes elásticas usando la aproximación de Voigt-Reuss-Hill [9-12]. La aproximación de Reuss indica que la tensión uniforme es igual a la tensión externa del material, mientras que la aproximación de Voigt describe que una deformación uniforme en un policristal es igual a la tensión externa aplicada. Hill muestra que las ecuaciones de Voigt y Reuss representan los límites superior e inferior de las constantes policristalinas; por lo tanto, los módulos elásticos policristalinos de bulto (B) y de corte (G) son una media de los extremos [12].

Un requisito para determinar si un material es dúctil o quebradizo es a través del criterio de Pugh [13], si $G/B > 0.57$ se tiene un material quebradizo, de lo contrario, es dúctil. Otro criterio es el radio de Poisson (ν) [14], el cual fue calculado a partir de los módulos de bulto (B) y de corte (G) siguiendo la siguiente ecuación

$$\nu = \frac{2B - 2G}{2(3B + G)} \quad (1)$$

La figura 6.2 (b) muestra el criterio de Pugh G/B y el radio de Poisson (ν) en función del contenido de boro. Los valores del radio de Poisson mayores a 0.26 indican que el material es dúctil; en otro caso, es quebradizo. Además, podemos encontrar la naturaleza del enlace usando (ν). Si $\nu=0.1$ el material es covalente, y metálico si ν tiene valores entre 0.29 y 0.25. Por lo tanto, nuestros resultados basados en el criterio de Pugh G/B y el radio de Poisson (ν) indican que todas las composiciones presentan naturaleza dúctil y tiende a ser más dúctil conforme “ x ” incrementa.

Para discutir el efecto de la sustitución de átomos de carbono por boro en la dureza mecánica usamos el algoritmo USPEX basado en la ecuación de la dureza Knoop [15], la cual es útil para calcular la dureza Vickers (H_v). La tabla 6.2 muestra los valores teóricos estimados para H_v , estos resultados muestran la tendencia de H_v a incrementarse conforme aumenta el contenido de boro. De $x=0.00$ a $x=0.25$, el valor decrece 1.4%, después, de $x=0.25$ a $x=0.75$ incrementa 4.2% y finalmente de $x=0.75$ a $x=1.00$ decrece 0.7%. Otro parámetro importante que se muestra en la tabla 2 es la temperatura de Debye (θ_D), la cual se relaciona con las propiedades físicas de los sólidos, como por ejemplo la temperatura de fusión [16,17]. Los valores presentados en la tabla 6.2 para la θ_D van de acuerdo a lo reportado por otros autores para la fase Nb_2SnC , este valor aumenta conforme el contenido de boro incrementa; por lo tanto, la temperatura de fusión presenta este mismo comportamiento [4, 1,18-19].

Tabla 6.2. Constantes elásticas (C_{ij}), el criterio Pugh (G/B), el radio de Poisson (ν), la dureza de Vickers (H_v) y la temperatura de Debye (θ_D) para las fases $Nb_2SnC_{(1-x)}B_x$. Los valores de las referencias corresponden a la fase Nb_2SnC .

Cont. B.(x)	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	G/B	ν	H_v	θ_D
0.00	269	122	144	276	128	0.551	0.267	14.5	426
0.25	275	124	140	277	133	0.566	0.262	14.3	435
0.50	272	112	143	285	135	0.566	0.262	14.5	440
0.75	271	104	140	277	134	0.544	0.270	14.9	442
1.00	271	93	142	280	139	0.517	0.280	14.8	450
Ref.[20]	315.0	99.0	141.0	309.0	124.0	---	0.262	---	469
Ref. [4]	286.5	91.5	126.8	288.5	99.8	0.546	0.271	---	422
Ref [23]	254.8	100.8	120.0	243.0	58.0	---	---	---	---
Ref [13]	340.9	105.7	169.0	320.6	183.4	---	0.250	---	480
Ref.[14]	---	---	---	---	---	---	---	---	380
Ref.[16]	---	---	---	---	---	---	---	---	324

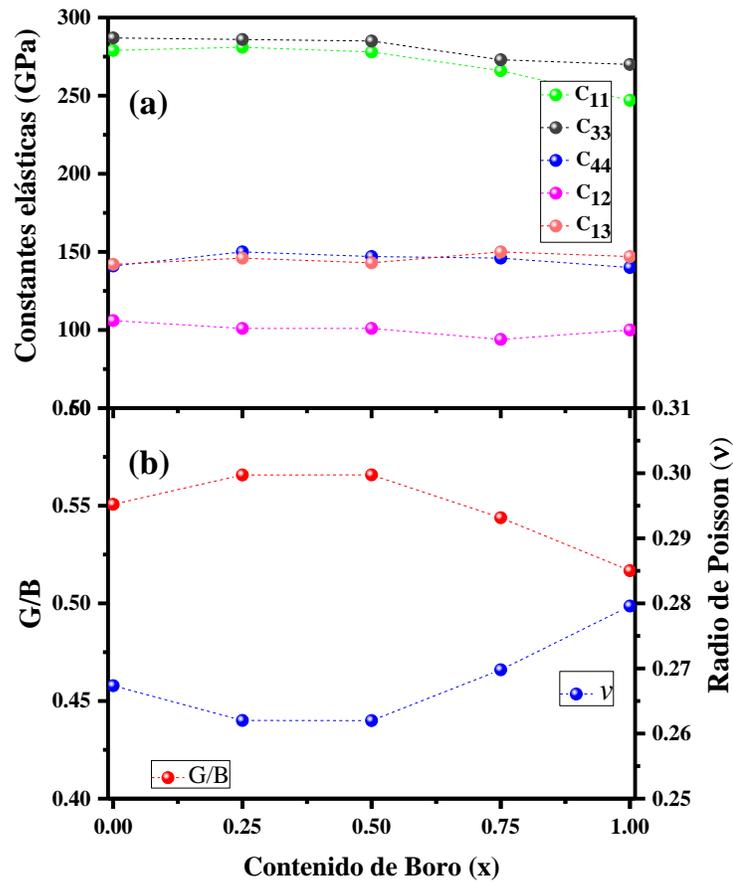


Figura 6.2.a) Constantes elásticas, y b) Criterio de Pugh (G/B), radio de Poisson (ν) para el sistema $Nb_2SnC_{(1-x)}B_x$.

6.3) Curvas de dispersión y densidad parcial de estados fonónicos.

La figura 6.3 a) muestra la densidad de estados fonónicos, se observa que todas las frecuencias son positivas; con estos resultados, podemos asegurar que las fases del sistema son dinámicamente estables; por lo que es posible sintetizar la fase Nb_2SnB . En el caso del compuesto Nb_2SnC ya ha sido sintetizado bajo condiciones estándar de temperatura y presión [22-24].

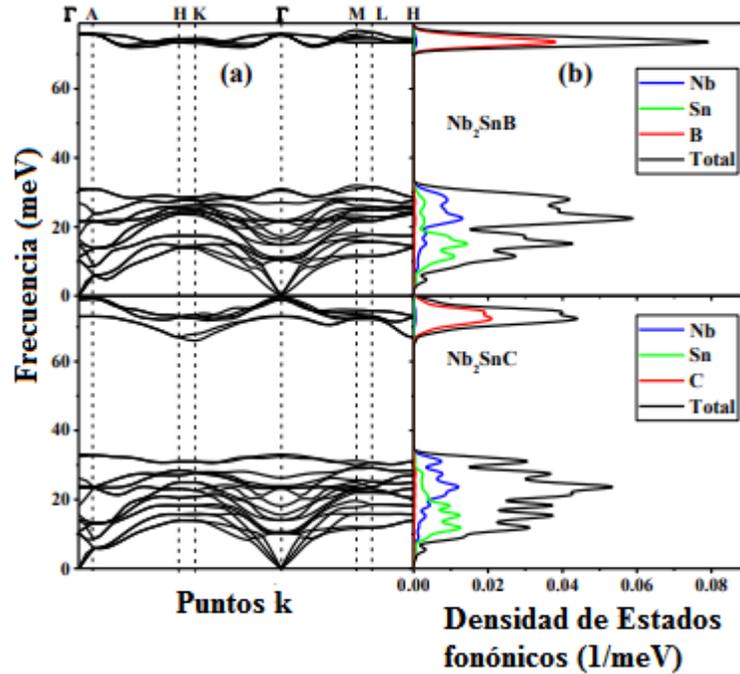


Figura 6.3 a) Curvas de dispersión fonónicas calculadas; y b) densidad parcial de estados fonónicos para Nb_2SnB y Nb_2SnC .

En la figura 6.3 a) se muestra las curvas de dispersión fonónica calculada a lo largo de las direcciones de alta simetría, y en la figura 6.3 b) se muestra la correspondiente densidad parcial de estados fonónicos para las fases Nb_2SnC y Nb_2SnB . No se observan frecuencias fonónicas imaginarias en la zona de Brillouin, lo cual indica que las fases son dinámicamente estables. En la celda primitiva hay cuatro átomos, que conduce a veinticuatro ramas de fonones, incluidos tres modos acústicos y veintidós modos ópticos. En las curvas de dispersión, las de la parte de abajo corresponden a bandas acústicas. Los fonones acústicos se originan en el interior de la red y fuera de sus posiciones de equilibrio. Las curvas de arriba corresponden a bandas ópticas, las cuales controlan la mayoría de las propiedades ópticas de los cristales. Se observa un gap entre las bandas inferiores y superiores en ambas fases. Para Nb_2SnC el valor de la brecha es 34.4 meV

y para Nb₂SnB es 39.8 meV. Los átomos de Sn son más pesados que los de Nb, por lo tanto, los primeros picos localizados a bajas frecuencias corresponden a los átomos de Sn, tal como los han reportado previamente en referencia [25,26]. Los siguientes picos corresponden a átomos de Nb, por encima de la brecha las frecuencias altas, están compuestas principalmente por estados de C y B, ya que sus masas atómicas son mucho menores que las de los otros átomos.

6.4) Propiedades electrónicas.

La figura 4 muestra la densidad de estados electrónicos (DOS) del sistema Nb₂SnC_(1-x)B_x. En el recuadro en la figura 6.4 se realiza un zoom a la gráfica, en la cual se observa un incremento de la DOS en el nivel de Fermi $N(E_F)$ conforme el contenido de boro incrementa; para $x=0.00$ el valor es 3.25 estados/eV, este valor va de acuerdo con lo previamente reportado [1,22], mientras que para $x=1.00$ el valor es 3.88 estados/eV, sin embargo, decrece ligeramente 0.03 estados/eV para $x=0.75$.

Además, la figura 6.4 muestra un cambio en la envolvente alrededor de $N(E_F)$ dentro del intervalo de las energías negativas, lo cual se refleja en la estructura de la banda electrónica (ver figura 6.5). En la concentración $x=1.00$ los orbitales se concentran cerca del nivel de la energía de Fermi (E_F) en las energías negativas, además, las bandas que cruzan la E_F confirman el comportamiento metálico de las fases. Es importante mencionar que el sistema Nb₂SnC_(1-x)B_x no es magnético, por lo tanto, no fue necesario realizar los cálculos considerando el acoplamiento espín-órbita, ya que el resultado hubiera sido el mismo, Magnuson y Mattesini reportaron

cálculos de la estructura de bandas usando el acoplamiento espín-órbita para Ti_3SiC_2 , en los cuales se observa que no hay ninguna diferencia si se utiliza el método espín-órbita [27]. Por otro lado, Salikhov et. al, publicaron resultados de la fase $(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_2\text{GaC}$ usando espín-órbita con la justificación que tenía elementos magnéticos [28].

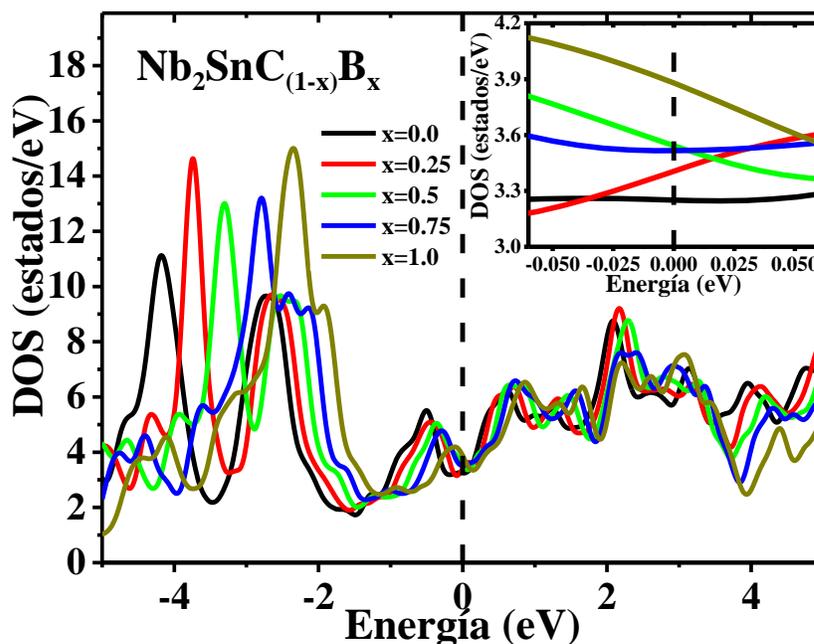


Figura 6.4. Densidad total de estados electrónicos en función del contenido de boro (x) en el sistema $\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}\text{B}_x$. El cuadro muestra un zoom alrededor del nivel de Fermi $N(E_F)$.

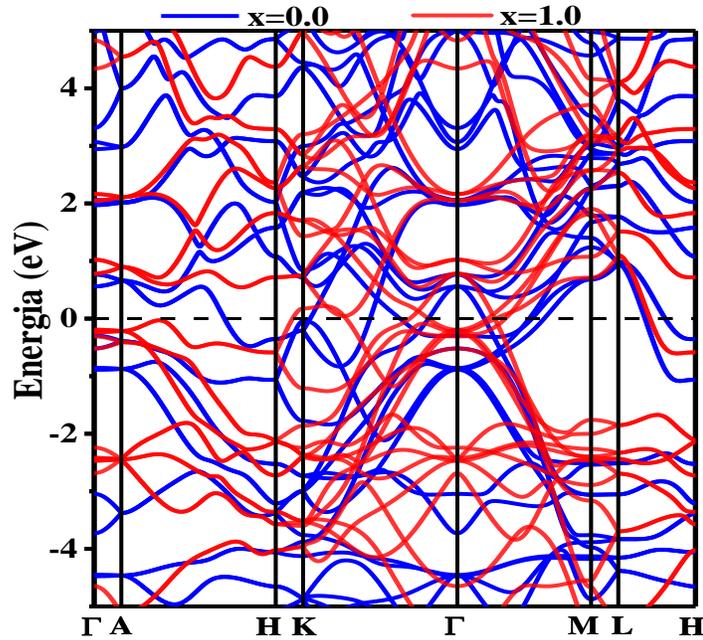


Figura 6.5. Estructura de Bandas para Nb₂SnC_(1-x)B_x, x=0.00 y x=1.00.

La densidad parcial de estados (PDOS) fue calculada para entender las propiedades electrónicas (ver figura 6). En figura 6.6 a) se tiene la concentración $x = 0.00$, en donde los estados C $2p$ y Nb $4d$ tienen la misma forma de -5.0 eV a -3.5 eV, esto indica una hibridación entre estos estados y por lo tanto una interacción covalente. En este mismo intervalo de energía hay algunos estados Sn $5p$, pero en menor cantidad. De -3.5 eV a -2.0 eV la contribución de los estados p del C y Sn se invierte, mientras que los estados Nb $4d$ se mantiene, entonces la hibridación de los estados Sn $5p$ y Nb $4d$ es mayor que la de los estados C $2p$ y Nb $4d$ en este intervalo. Los estados alrededor del $N(E_F)$ y en las energías positivas están compuestas mayormente por los estados Nb $4d$ para todas las composiciones, los cuales contribuyen a las propiedades de conducción de las fases del sistema Nb₂SnC_(1-x)B_x.

Un análisis similar se llevó a cabo en las composiciones $x=0.25$, $x=0.50$, $x=0.75$ y $x=1.00$. Se observó un corrimiento hacia energías más altas de los orbitales Nb $4d$, Sn $5p$ y C(B) $2p$ conforme incrementa el contenido de boro en el sistema (figuras 6.6(b)-(e)).

El pico máximo de los estados Nb $4d$ está localizado en -4.10 y -2.85 eV para $x=0.00$ y tiende a combinarse, generando un pico en -2.3 eV para $x=1.00$. Este cambio en altas energías se identifica también para los estados del Sn $5p$ y C(B) $2p$, los cuales están traslapados en $x=1.00$. Los estados Sn $5p$ mantienen su forma en todas las concentraciones.

El análisis de población de Mulliken fue calculado para $x=0.00$ y $x=1.00$ con el propósito de entender el incremento de $N(E_F)$ conforme el contenido de boro incrementa en las fases. Los átomos Nb, Sn y C o B presentan las cargas de $0.31 e$ ($0.24e$), $0.08 e$ ($0.15 e$) y $-0.70 e$ ($-0.63 e$) respectivamente para $x=0.00$ (1.00). Esos valores indican que el Nb pierde menos carga en el enlace Nb-C comparado con el enlace Nb-B, esto podría ser debido a que el boro tiene una electronegatividad menor que el carbono. En el caso de la concentración $x=1.00$ los estados Nb $4d$ y B $2p$ están en el mismo intervalo de energías (figura 6.6(e)). Los átomos de Sn proporcionan carga en los enlaces creados, que permite que los átomos de Nb cedan menos carga; en consecuencia, los electrones Nb están libres para la conducción y así $N(E_F)$ incrementa.

Los enlaces Nb-C son más fuerte que los de Nb-Sn debido a que se encuentran más cerca del núcleo (bajas energías); esto se refleja en la elongación del enlace Nb-C/B conforme el contenido de boro incrementa, entonces, la fase Nb₂SnB tiene un mejor comportamiento conductor.

Finalmente, se espera un comportamiento iónico para las fases MAX [1, 29, 18]. Podemos describir las fases del sistema $\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}\text{B}_x$ como una mezcla de interacciones iónico-covalente debido a los enlaces Nb-Sn/C/B y una contribución metálica debido a los enlaces Nb-Nb.

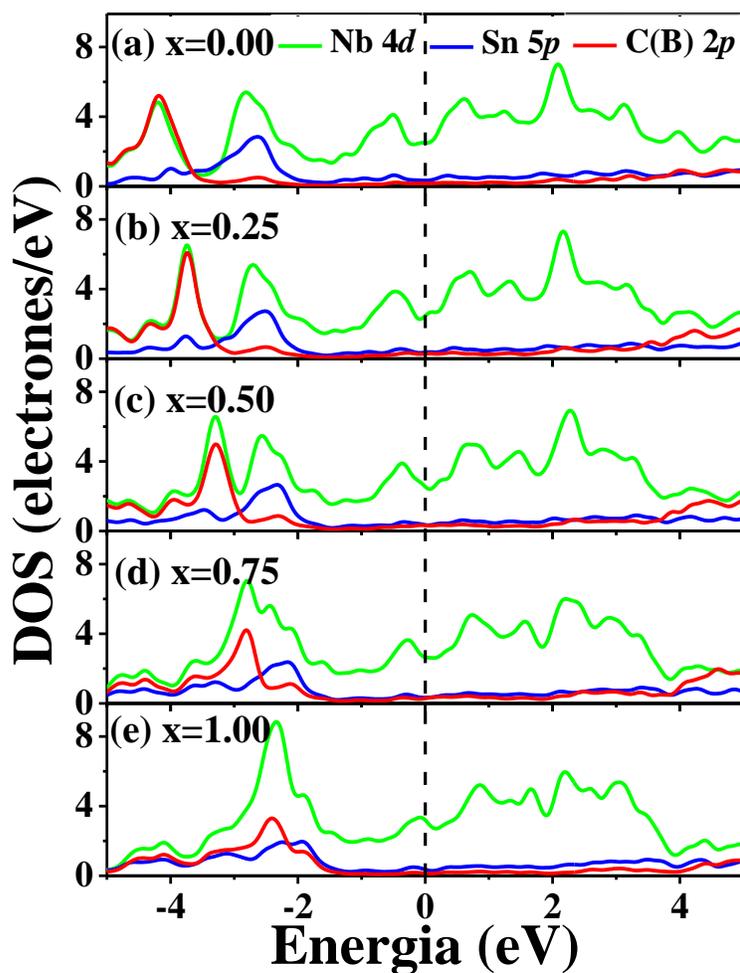


Figura 6.6. Densidad parcial de estados electrónicos en función del contenido de boro (x) en el sistema $\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}\text{B}_x$, a) $x=0.00$, b) $x=0.25$, c) $x=0.50$, d) $x=0.75$ y e) $x=1.00$.

6.5) CONCLUSIONES.

En este trabajo la estructura cristalina y las propiedades mecánicas y electrónicas de las fases $\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}\text{B}_x$ fueron estudiados usando cálculos de primeros principios dentro de la aproximación de la densidad local (LDA). Los resultados de la estructura cristalina muestran resultados que van de acuerdo a los valores experimentales y teóricos reportados. El volumen de la celda unitaria incrementa conforme el contenido de boro aumenta, y en consecuencia, la longitud de los enlaces Nb-C incrementa. De acuerdo con el criterio de estabilidad estructural de Born, el radio de Poisson, la densidad de estados fonónicos, y el criterio de Pugh las fases del sistema $\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}\text{B}_x$ son estables, metálicas y dúctiles. Por otro lado, la densidad de estados de las fases del sistema $\text{Nb}_2\text{SnC}_{(1-x)}\text{B}_x$ son directamente modificadas por el contenido de boro. Los estados B $2p$ inducen un cambio hacia altas energías conforme la cantidad de boro incrementa debido a que los enlaces Nb $4d$ - B $2p$ son más débiles que los enlaces Nb $4d$ - C $2p$. Las cargas de Mulliken calculadas muestran que Sn proporciona mayor carga a los enlaces en Nb_2SnB que en Nb_2SnC , mientras que la carga del Nb disminuye; por lo tanto, los electrones del Nb son libres para la conducción aumentando el $N(E_F)$.

6.6) CONCLUSIONES GENERALES.

El estudio de la disminución de carbono en la fase MAX Nb₂SnC tiene aplicaciones electroquímicas interesantes; debido a los resultados obtenidos en la espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X que proporciona información respecto a la composición de las muestras, esto es, el Sn compensa la deficiencia de carbono en la fase Nb₂SnC, por tanto, las fases con deficiencias de carbono tendrán mayor contenido de estaño; entonces, estas nuevas fases podrían dar un mejor resultado al utilizarse en los procesos de carga y descarga de las baterías de ion litio, debido a que estas fases presentan mayor cantidad de Sn que el Nb₂SnC, y, considerando que la principal interacción se lleva a cabo entre el litio y el estaño; se pueden optimizar los procesos de carga y descarga de las pilas de ion litio utilizando las fases Nb₂SnC que tienen deficiencia de carbono.

Los resultados de los cálculos de primeros principios del sistema Nb₂SnC_(1-x)B_x permiten conocer las propiedades estructurales, elásticas, vibracionales y electrónicas de la estructura Nb₂SnB, que hasta el momento no ha sido sintetizada. De las propiedades vibracionales se concluyó que esta estructura es estable, entonces, podemos sintetizarla en el laboratorio; y, además, estudiar su comportamiento superconductor a través de medidas de magnetización (M VS T), y utilizarla en aplicaciones electroquímicas.

REFERENCIAS.

- [1] M. A. Hadi, M. S. Ali, S. H. Naqib, K. M. A. Islam, *International Journal of Computational Materials Science and Engineering*, 2 (2013), p 1350007.
- [2] A. Mockute, M. Dahlqvist, J. Emmerlich, L. Hultman, JM. Schneider, POA. Persson, et al. *Physical Review B*, 87 (2013), p 094113.
- [3] A. D. Bortolozzo, O. H Sant'Anna, C. A. M. dos Santos, A. J. S Machado, *Solid State Communications*, 144 (2007), p 419.
- [4] A. Bouhemadou *Physica B: Condensed Matter*, 403 (2008), p 2707.
- [5] M. Khazaei, M. Arai, T. Sasaki, M Estili, Y Sakka, *Journal of Physics Condensed Matter*, 26 (2014), p 505503.
- [6] Z. Liu, T. Waki, Y. Tabata, H. Nakamura *Physical Review B*, 89 (2014), p 054435.
- [7] W. Voigt, (1928), *Lehrbuch der Kristallphysik* (Teubner, Lipzig)
- [8] I. R. Shein, A. L. Ivanovskii, *Physica. Status Solidi B*, 248 (2011), p 228.
- [9] A. Reuss, *ZAMM- Zeitschrift Für Angewandte Mathematik Und Mechanik*, 9 (1929), p 49.
- [10] R. Hill R., *Proceedings of the Physical. Society of London*, 65 (1952), p 349.
- [11] S. F. Pugh, *Philosophical. Magazine and Journal of Science*, 45 (1954), p 823.
- [12] J. Haines, J. M. Léger, B. Bocquillon, *Annual Review of Materials Research*, 31 (2001), p 1.
- [13] A. O. Lyakhov, A. R. Oganov, *Physical. Review. B*, 84 (2011), p 092103.

- [14] M. Foata-Prestavoine, G. Robert, M. Nadal, S. Bernard, *Physical Review B*, 76 (2007), 76, p 104104.
- [15] O. L. Anderson, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 24 (1963), p 909.
- [16] M. B Kanoun, S. Goumri-Said, A. H. Reshak, *Computational Materials Science*, 47 (2009), p 491.
- [17] S. E. Lofland, J. D. Hettinger, K. Harrell, P. Finkel, S. Gupta, M. W. Barsoum, G. Hug, *Applied Physics Letters*, 84 (2004), p 508.
- [18] M. W. Barsoum, T. El-Raghy, W. D. Porter, H. Wang, J. C. Ho, S. Chakraborty, *Journal of Applied Physics*, 88 (2000), p 6313.
- [19] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Physical Review*, 108 (1957), p 1175
- [20] I. R. Shein, V. G. Bamburov, A. L. Ivanovskii, *Physical Chemistry*, 411 (2006), p 317.
- [21] I. R. Shein, A. L. Ivanovskii, *Metals and Superconductors*, 51 (2009), p 1608.
- [22] A. K. Shakeel, C. Jeng-Da, *Journal of Alloys and Compounds*, 850 (2021), p 156615.
- [23] A. K. Shakeel, Jeng-Da C., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 502 (2020), p 166562.
- [24] A. K. Shakeel, Jeng-Da C., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 154 (2021), 154, p 110098.
- [25] M. A. Hadi, N. Kelaidis, S. H. Naqib, A. Chroneos, AKMA. Islam, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 129 (2019), p 162.

[26] Q. Xu, Y. Zhou, Y., H. Zhang, *et al.*, *Journal of Advanced Ceramics*, 9 (2020), p 481.

[27] M. Magnuson, M. Mattesini, *Thin Solid Films*, 621 (2017), p 108.

[28] R. Salikhov, A. S. Semisalova, A. Petruhins, A. S. Ingason, J. Rosen, U. Wiedwald, M. Farle, *Materials Research Letters*, 3 (2015), p 156.

[29] N. Benayad, D. Rached, R. Khenata, F. Litimein, A. H. Reshak, M. Rabah, H. Baltache H., *Modern Physics Letters B*, 25 (2011), p 747.

CONGRESOS.

- LXI Congreso Nacional de Física" el trabajo "Efecto de la presión en la estructura, propiedades elásticas y electrónicas del sistema superconductor Nb_2SC_x " 2 octubre 2018.
- XXVIII INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS (IMRC 2019)" el trabajo "*Synthesis, characterization and properties of the Nb_2SnC_x superconducting system*". 3 de agosto del 2019.
- "LXII Congreso Nacional de Física" con el trabajo "Cálculos de primeros principios del sistema superconductor Nb_2SnC_x a presión atmosférica". 3 de octubre del 2019.
- "LXIII Congreso Nacional de Física" con el trabajo "Estudio de la estructura, propiedades elásticas y electrónicas del sistema $Nb_2SnC_{(1-x)}B_x$ " 3 de octubre del 2020.
- "LXIII Congreso Nacional de Física" con el trabajo "Cálculos de primeros principios del sistema superconductor $Ti_2InC_{(1-x)}N_x$ a través de DFT". 3 de octubre del 2020.
- XXIX INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS (IMRC 2021)" el trabajo "*Study of structure, properties elastic and electronic of the system $Nb_2SnC_{(1-x)}B_x$* " 16 de agosto del 2021.

PUBLICACIONES

- "*Structure, elastic and electronic properties of the $Nb_2SnC_{(1-x)}B_x$* " Revista: *Materials Today Communications*. Volume 29, December 2021, 102840.