



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

“Estudio de la estructura cristalina y propiedades magnéticas y electrónicas del sistema Nb_2AC ($A= Sn, S, In$)”

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA
DE MATERIALES

PRESENTA:
M. EN C. MARTÍN ROMERO MARTÍNEZ

TUTOR
DR. RAÚL ESCAMILLA GUERRERO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR
DR. FRANCISCO MORALES LEAL
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
DR. ALEJANDRO CESAR DURAN HERNANDEZ
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGIA

MÉXICO, D. F., JUNIO 2013



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.

A la memoria de mi madre.

A mis hijos:

Martín, Emilio y

Santiago

A:

Lupita

Agradecimientos

Este trabajo se lo dedico a todos y cada uno de las personas que de alguna manera estuvieron involucradas en la realización de tan importante reto para mí.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por darme educación desde el CCH hasta el doctorado.

Al Dr. Raúl Escamilla Guerrero, mi tutor, a quien le doy mi más sincero agradecimiento por su apoyo, paciencia y confianza incondicional, para la realización de este trabajo.

A los Miembros del Jurado por sus invaluable comentarios y sugerencias para concretar este trabajo.

A los Drs. Francisco Morales Leal y Alejandro Cesar Duran Hernández, por sus aportaciones durante el tiempo de realización de este trabajo.

Al Fis. Lázaro Huerta Arcos por las mediciones a lo referente a la espectroscopia de fotoelectrones por rayos X y al Ing. Caín González por el apoyo técnico computacional, además del apoyo incondicional.

Al Dr. Tatsuo Akachi Miyazaki por su apoyo incondicional.

Al CONACYT y proyecto PAPIIT IN102412/23 por el apoyo económico recibido.

A mi familia: Lupita por soportarme durante estos últimos años, mis hijos que tanto amo, por ser la motivación más fuerte en mi vida. Ustedes me hacen querer ser una mejor persona.

A todos los que faltan: Vicky, Pao, Doña Benítez, Rebeca, Isma, Edgar, Josefo , el compadre, Bart, Perdón pero ya me cansé...

A todos Mil Gracias.

Lista de Publicaciones

- M. Romero and R. Escamilla, **First-principles calculations of structural, elastic and electronic properties of Nb₂SnC under pressure**, Computational Materials Science 55 (2012) 142–146.
- M. Romero and R. Escamilla, **Pressure effect on the structural and elastic properties of ternary compounds Nb₂AC (A = S, Sn e In) ab initio study**, sometido a publicación en Computational Materials Science.
- M. Romero, L. Huerta, T. Akachi and R. Escamilla, **Comparative study of the core level photoemission of superconducting Nb₂SnC and Nb₂SC**, sometido a publicación en Journal of Alloys and Compounds.
- R. Escamilla, M. Romero and F. Morales, **Elastic properties, Debye temperature, density of states and electron–phonon coupling of ZrB₁₂ under pressure**, Solid State Communications 152 (2012) 249–252.

Presentación en Congresos:

- **XVIII International Materials Research Congress.**
“Synthesis and characterization of Nb₂(Se,Sn)C compound”

M. Romero Martínez, T. Akachi and R. Escamilla.

16-20 de Agosto de 2009, Cancún, México.
- **LII Congreso Nacional de Física**
“Síntesis y caracterización del compuesto superconductor Nb₂SnC”.

R. Escamilla, Martin Romero and T. Akachi.

26- 30 de Octubre de 2009, Acapulco, Gro., México.
- **XIX International Materials Research Congress.**
“ab initio calculation of elastic properties on Nb₂SnC and Nb₂SC superconducting compounds”.

M. Romero Martinez, T. Akachi, F. Morales and R. Escamilla.

15-19 de Agosto de 2010, Cancún, México.

➤ **“São Paulo Advanced School on Anisotropic Conductors and Superconductors”**

“ab initio calculation of elastic properties on Nb₂SnC and Nb₂SC superconducting compounds II”.

M. Romero, T. Akachi, F. Morales and R. Escamilla.

8-19 de Agosto de 2011, Lorena, SP., Brasil.

➤ **LIV Congreso Nacional de Física**

“Estudio de los estados electrónicos en el compuesto superconductor Nb₂SnC por espectroscopia de fotoelectrones de rayos x ”.

M. Romero, L. Huerta, R. Escamilla, F. Morales y T. Akachi.

10- 14 de Octubre de 2011, Mérida, Yuc., México.

➤ **XX International Materials Research Congress.**

“Calculations of structural, elastic and electronic proprieties of Nb₂SnC under pressure”.

M. Romero, T. Akachi, and R. Escamilla.

13-17 de Agosto de 2012, Cancún, México.

INTRODUCCIÓN

1. Fase M_2AC

- 1.1. Estructura Cristalina de las fases $M_{n+1}AX_n$ con $n = 1, 2$ o 3 .
- 1.2. Correlación entre la estructura electrónica y la superconductividad
- 1.3. Teoría BCS
- 1.4. Densidad de estados electrónicos (DOS)
- 1.5. Propiedades Elásticas
- 1.6. Referencias

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

- 2.1. Síntesis de los compuestos Nb_2AC ($A = Sn, S$ e In).
- 2.2. Caracterización Estructural
 - 2.2.1. Difracción de Rayos X por el método de polvos
 - 2.2.2. Refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld
- 2.3. Susceptibilidad magnética en función de la Temperatura
- 2.4. Espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (XPS).
 - 2.4.1 Principios de la espectroscopia de fotoelectrones generados por rayos X.
- 2.5 Referencias

3. CÁLCULO TEÓRICO DE LAS PROPIEDADES ELÁSTICAS Y ELECTRÓNICAS DEL SISTEMA Nb_2AC ($A = Sn, S, In$)

- 3.1. Propiedades elásticas
- 3.2. Cálculo de la Temperatura de Debye acústica y de la constante de acoplamiento electrón-fonón
- 3.3. Densidad total de los estados electrónicos (DOS) y densidad parcial de los estados electrónicos (PDOS).
- 3.4. Referencias

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- 4.1. Estructura cristalina y refinamiento por el método de Rietveld
- 4.2. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura
- 4.3. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), densidad total de los estados electrónicos (DOS) y densidad parcial de los estados electrónicos (PDOS)
- 4.4. Constantes elásticas, temperatura de Debye y constante de acoplamiento electrón-fonón.
- 4.5. Referencias

5. CONCLUSIONES

Apéndice A.1

RESUMEN

El objetivo general de este proyecto consistió en realizar un estudio sistemático de la estructura cristalina, propiedades magnéticas y electrónicas de la familia de compuestos intermetálicos Nb_2AC , donde $A = Sn, S, In$ (elemento del grupo IV y VI) sintetizados a presión atmosférica.

Los principales resultados de este trabajo fueron:

Se sintetizaron a presión atmosférica bajo diferentes tratamientos térmicos, los compuestos Nb_2AC con $A = Sn, S$ e In . De los estudios de refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld, se obtiene que el volumen de la celda unitaria disminuye de la siguiente manera: $V_{A=In} > V_{A=S} > V_{A=Sn}$.

Por mediciones de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, se obtiene que los compuestos son superconductores con: $T_c \sim 7.2$ K para el Nb_2SnC , $T_c \sim 6.7$ K para el Nb_2InC y $T_c \sim 4.0$ K para el Nb_2SC .

A través de medidas de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X de alta energía, se identificaron los orbitales químicos $Nb 3d_{5/2}$ y $C 1s$ que se forman de los compuestos Nb_2AC . Comparando las energías de amarre, de dichos orbitales, con las energías de los elementos de referencia, se observan corrimientos químicos positivos (ΔBE valor positivo) en los orbitales $Nb 3d_{5/2}$, y negativos (ΔBE valor negativo) en los orbitales $C 1s$; esto sugiere que hay transferencia de electrones de los sitios de niobio a los sitios de carbono. Esos resultados sugieren que el modelo de transferencia de carga, basado en el concepto de electronegatividad, puede ser aplicado a los compuestos del Nb_2AC estudiados.

Por otra parte, a través de medidas de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X a baja energía, se midió la banda de valencia de los compuestos del Nb_2AC ; su análisis demuestra que la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi se comporta de la siguiente manera: $N(E_F=0)_{Nb_2SnC} > N(E_F=0)_{Nb_2SC} > N(E_F=0)_{Nb_2InC}$. Considerando los valores de T_c , obtenidos por medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura y dentro del marco de la teoría BCS, (en donde el valor de la T_c es proporcional a $\exp(-1/N(E_F)V)$), se observa que los compuestos no tienen esta tendencia, pero si se compara los compuestos con Sn y con In o el que contiene Sn y con el que contiene S, los compuestos, se comportan como superconductores tipo BCS, mas no la comparación con S y con In. Esto sugiere que los compuestos dentro del marco de la teoría BCS, no pueden generalizarse.

La constante de acoplamiento electrón- fonón de estos compuestos fue determinada por medio de la ecuación de McMillan, la cual depende principalmente de la T_c y de la temperatura de Debye (θ_D). La θ_D fue determinada a partir de las constantes elásticas, mientras que la T_c por medidas de magnetización. Los resultados muestran que la constante de acoplamiento electrón-fonón es de carácter intermedio para la fase Nb_2AC . Por último, cálculos de la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi, de los compuestos Nb_2AC a través de código CASTEP muestran que las principales contribuciones al nivel de Fermi son los estados Nb $4d$ y C $2p$. Por otra parte, a través del análisis de densidad de estados electrónicos (DOS) se determina que los enlaces más significativos en estos compuestos son: covalente y metálico. Mientras que, a través de su electronegatividad de Pauling, se muestra el carácter iónico de los enlaces, entre los átomos de niobio y carbono.

ABSTRACT

The general objective of this project was to conduct a systematic study of the crystal structure, magnetic and electronic properties of the family of intermetallic compounds Nb_2AC , where $A = Sn, S, In$ (element of group IV and VI).

Nb_2AC with $A = Sn, S$ and In polycrystalline samples were synthesized at atmospheric pressure under different heat treatments. Studies of refinement of crystal structures by the Rietveld method of Nb_2AC compounds with $A = Sn, S$ and In , shows that the unit cell volume decreases as follows: $V_{In} > V_S > V_{Sn}$.

For measurements of magnetization as a function of temperature, show that the compounds are superconductors ($T_c = 7.2$ K) for Nb_2SnC ($T_c = 6.7$ K) for Nb_2InC and ($T_c = 4.0$ K) for Nb_2SC .

Through X-rays photoelectron spectroscopy (XPS) measurements of high energy, were identified the $Nb 3d_{5/2}$ and $C 1s$ chemical orbitals formed of Nb_2AC compounds. Comparing the BE of $Nb 3d_{5/2}$ and $C 1s$ core level of the samples with the metallic Nb and C reference we observed a positive chemical shift ($\Delta Nb 3d_{5/2}$ positive) and a negative shift chemical ($\Delta C 1s$ negative) in our samples, this suggests that there is electron transfer sites niobium to carbon sites. Therefore, an charge transfer model based on the concept of electronegativity can be applied to Nb_2AC compounds studied.

On the other hand, by X-ray photoelectron spectroscopy measurements of low energy was measured the valence band of the Nb_2AC compounds, their analysis shows that the electronic density of states at the Fermi level behaves as follows : $N(E_F=0) Nb_2SnC > N(E_F=0) Nb_2SC > N(E_F=0) Nb_2InC$. Considering the values of T_c obtained by magnetization

in function of temperature measurements and within the framework of the BCS theory, where the value of T_c is proportional to $\exp(-1 / N(E_F) V)$ showed that when comparing of Sn with In phases or Sn with S phases behave as superconductors BCS type, but not when compared the S and In phases. This suggests that our three compounds within the framework of the BCS theory cannot be generalized.

The constant electron-phonon coupling of these compounds was determined through the McMillan equation, which depends mainly on the temperature T_c and the Debye (θ_D). The θ_D was determined from the elastic constant, whereas the T_c magnetization measurements. The results show that the coupling constant electron-phonon is of intermediate character. Finally, calculations of the $N(E_F)$ with the CASTEP code shown that the main contributions are Nb $4d$ and C $2p$ states. On the other hand, through the analysis of $N(E_F)$ is determined that the most significant bonds are covalent and metallic. While through its Pauling electronegativity shown their unique character, between niobium and carbon atoms is ionic.

INTRODUCCIÓN

En la década de 1960, Nowotny y colaboradores [1, 2] descubrieron varios compuestos de las fases denominadas MAX ($M_{n+1}AX_n$ con $n=1,2,3$) donde M es un elemento de transición, A es un elemento de los grupos 13-16 y X es C o N (ver figura 1). Posteriormente, Barsoum & Raghy [3] reportaron por primera vez la síntesis del compuesto Ti_3SiC_2 , que posee características de cerámicos y de metálicos, lo que significa que es adecuado para aplicaciones tanto mecánicas como eléctricas. Por ejemplo, este material exhibe una estabilidad a alta temperatura, así como altas conductividades eléctrica y térmica, así como una moderada resistencia a la oxidación; esto dio pauta para incrementar el interés sobre este material. De acuerdo con el ISI (Institute for Scientific Information), de 1996 al 2000, 112 artículos se enfocaron al estudio del compuesto Ti_3SiC_2 y del 2001 al 2010, ese número se incrementó a más de 845 artículos. Desde entonces, el número de artículos sobre los compuestos MAX se ha incrementado notablemente [4-10].

La razón principal para el creciente interés en las fases MAX radica en sus inusuales y a veces únicas propiedades físicas y químicas [11, 12]. Como se observa en sus correspondientes carburos y nitruros (MX) binarios, las fases MAX son elásticamente rígidas, buenos conductores térmicos y eléctricos, resistentes a ataques químicos y tienen coeficientes de expansión térmica relativamente bajos. Mecánicamente, sin embargo, son relativamente suaves bajo presiones entre 2 y 8 GPa y fácilmente maquinables, también son resistentes a choques térmicos y tolerantes al daño mecánico y térmico [12, 7]. Más aún, algunos de los compuestos de las fases MAX, son resistentes a la fatiga y a la oxidación. A temperatura ambiente, pueden ser comprimidos bajo esfuerzos tan altos como 1 GPa y

recuperarse posteriormente disipando alrededor del 25% [13] como energía mecánica. A altas temperaturas, sin embargo, sufren una transición frágil a plástico (BPT) y su comportamiento mecánico depende fuertemente de la velocidad de deformación.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Lr	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une									

M_2AX (211): Ti_2AlC , Nb_2AlC , Ti_2SnC ...
 M_3AX_2 (312): Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 , Ti_3GeC_2
 M_4AX_3 (413): Ti_4AlN_3 , Ti_4SiC_3

Figura 1. En la tabla periódica se muestran los elementos que participan en la formación de las fases MAX.

Además, de las propiedades mencionadas, en algunos compuestos de la fase M_2AX , presentan el fenómeno de la superconductividad. En esta familia, sólo se han descubierto seis materiales superconductores de baja temperatura, a saber:

Compuesto	Parametros de red (\AA)			$V(\text{\AA}^3)$	T_c
	a	c	Z_M		
Nb₂SnC	3.245	13.77	0.083	125.57	~ 7.8 K [16]
Nb₂SC_{0.9}	3.294	11.55	0.096	108.56	< 5.0 K [15]
Nb₂InC	3.172	14.37	0.082	125.21	< 7.5 K [19]
Ti₂InC	3.132	14.06	0.083	119.44	< 3.1 K [18]
Nb₂AsC	3.323	11.90	0.094	113.87	< 3.1 K [17]
Mo₂GaC	3.010	13.18	0.087	103.41	~ 3.9 K[14]

Nota: Todos los compuestos tienen la misma simetría y grupo espacial $P6_3/mmc$

Se han hecho estudios teóricos de la densidad de estados electrónicos de algunos de estos compuestos superconductores para tener un perfil de su estructura electrónica, y determinar si existe alguna relación de esta estructura con la superconductividad.

Como es bien conocido el fenómeno de la superconductividad, se observa al hacer medidas de magnetización en función de la temperatura o de resistencia eléctrica en función de la temperatura. Hasta el momento, en estos compuestos se han realizado varios estudios teóricos sobre las constantes elásticas en varios compuestos de la fase M_2AC [20]; sin embargo, dichos estudios se han enfocado a sus constantes elásticas y algunos módulos elásticos.

En este trabajo los compuestos de la fase Nb_2AC , con $A = Sn, S$ e In fueron sintetizados a presión atmosférica, bajo diferentes tratamientos térmicos. Por otra parte, para obtener parámetros de red y estructura cristalina se hicieron estudios de refinamiento por el método de Rietveld de los difractogramas de rayos X de las muestras estudiadas.

Para observar, el fenómeno de la superconductividad se hicieron mediciones de susceptibilidad magnética en función de la temperatura. A través de medidas de espectroscopia de fotoelectrones por rayos X, se identificaron los orbitales químicos Nb $3d_{5/2}$ y C $1s$ que se forman en los compuestos de la fase Nb₂AC. Por otra parte, a través de medidas de espectroscopia de fotoelectrones por rayos X en la región de energía de enlace de 30-0 eV, se midió la banda de valencia de los mismos. Considerando los valores de T_c obtenidos por medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura y calculando la Temperatura de Debye, usando las constantes elásticas, se calcularon las constantes de acoplamiento electrón-fonón por medio de la ecuación de McMillan, Por último, se hicieron cálculos de la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi de los compuestos de la fase Nb₂AC a través del código CASTEP, para analizar las principales contribuciones al nivel de Fermi.

Este trabajo está organizado de la siguiente forma: Primeramente se da una introducción general de la investigación realizada, para después pasar al capítulo uno donde se hace una revisión general de las propiedades estructurales, electrónicas y elásticas de los compuestos Nb₂AC (A= Sn, S, In); en el capítulo dos se detallan las técnicas experimentales utilizadas, tales como: la síntesis de la muestra, la caracterización por rayos X, la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, y la espectroscopia de fotoelectrones; en el tercero se presentan los cálculos teóricos realizados tales como: constantes elásticas, módulos elásticos, temperatura de Debye y constante electrón-fonón; en el capítulo cuarto se discuten los resultados obtenidos por las técnicas experimentales y por los cálculos realizados y en el quinto capítulo se presentan las conclusiones de este trabajo.

Referencias

- [1] H. Nowotny, *Prog. Solid State Chem.* 2 (1970) 27–62.
- [2] H. Nowotny, Schuster JC, Rogl P. J. *Solid State Chem.* 44 (1982) 126–33.
- [3] M.W. Barsoum and T. El-Raghy, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 1953–56.
- [4] P. Eklund, M. Beckers, U. Jansson, H. Hogberg, L. Hultman, *Thin Solid Films* 518 (2010) 1851–78.
- [5] M. W. Barsoum, In *Encyclopedia of Materials Science and Technology*, ed. K.H.J. Buschow, R. W. Cahn, M.C. Flemings, E. J. Kramer, S. Mahajan, P. Veysiere. Amsterdam: Elsevier (2006).
- [6] M.W. Barsoum and M. Radovic, *Encyclopedia of Materials Science and Technology*, ed. R. W. Cahn, K. H. J. Buschow, M. C. Flemings, E. J. Kramer, S Mahajan, P Veysiere. Amsterdam: Elsevier (2004).
- [7] Z-M. Sun, *Int. Mater. Rev.* (2011) In press
- [8] X.H. Wang and Y.C. Zhou, *J. Mater. Sci. Technol.* 26 (2010) 385–416
- [9] M.W. Barsoum, *The MAX Phases and Their Properties*, Vol. 2. Weinheim:Wiley-VCH (2010).
- [10] J.Y. Wang, Y.C. Zhou, *Annu. Rev. Mater. Res.* 39 (2009) 415–43
- [11] M.W. Barsoum and T. El-Raghy, *Am. Sci.* 89 (2000) 336–345.
- [12] M.W. Barsoum, *Prog. Solid State Chem.* 28 (2000) 201–81.
- [13] M.W. Barsoum, T Zhen, S.R. Kalidindi, M. Radovic, A. Murugahiah, *Nat. Mater.*, 2 (2003) 107–11.
- [14] L. E. Toth, *J. Less Common Met.* 13 (1967) 129.
- [15] K. Sakamaki, H. Wada, H. Nozaki, Y. Onuki, and M. Kawai, *Solid State Commun.* 112 (1999) 323.
- [16] A. D. Bortolozo, O. H. Sant-Anna, M. S. da Luz, C. A. M. dos Santos, A. S. Pereira, K. S. Trentin, and A. J. S. Machado, *Solid State Commun.* 139 (2006) 57.
- [17] S. E. Lofland, J. D. Hettinger, T. Meehan, A. Bryan, P. Finkel, S. Gupta, M. W. Barsoum, and G. Hug, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 174501.
- [18] A. D. Bortolozo, O. H. Sant-Anna, C. A. M. dos Santos, and A. J. S. Machado, *Solid State Commun.* 144 (2007) 419.
- [19] A. D. Bortolozo, Z. Fisk, O. H. Sant-Anna, C. A. M. dos Santos, and A. J. S. Machado, *Physica C* 469 (2009) 256.
- [20] I. R. Shein and A. L. Ivanovskii, *Phys. Status Solid B* (2011) 1

1.1 Estructura Cristalina de las fases $M_{n+1}AX_n$ con $n = 1, 2$ o 3

Los carburos y nitruros ternarios con la fórmula general $M_{n+1}AX_n$ con $n = 1, 2$ o 3 , (donde M es un metal de transición (M= V, Ti, Nb, Ta, o Zr, entre otros); A es un elemento perteneciente al grupo 13-16 y X es C ó N), representan una nueva clase de sólidos [1, 2]; más de 60 compuestos de las fases MAX conocidos con diferentes composiciones químicas, comparten una estructura común: capas intercaladas de $M_{n+1}X_n$ con capas de elementos del grupo A. En la figura 1.1.1 se muestra la estructura para $n = 1$. La estructura cristalina de la fase M_2AX es hexagonal con grupo espacial $P6_3/mmc$ (# 194) y sus posiciones atómicas, con notación de Wyckoff son:

Átomo	Posiciones			
	Wyckoff	x	y	Z
M	4f	1/3	2/3	Zm
A	2d	1/3	2/3	3/4
X	2a	0	0	0

La estructura de la fase M_2AX se caracteriza por su simetría hexagonal. En la estructura se tiene un apilamiento en forma de capas de los átomos M, A y X (ver figura 1.1.2); cada capa de átomos de X se encuentra entre dos capas M, para formar un bloque de composición M_2X con una secuencia de apilamiento local de tipo FCC. Varias capas

atómicas de los elementos A separan estos planos (las formadas por M_2X). Por otro lado, se tiene que el átomo X se coordina octaédricamente con los átomos M; (ver figura 1.1.1).

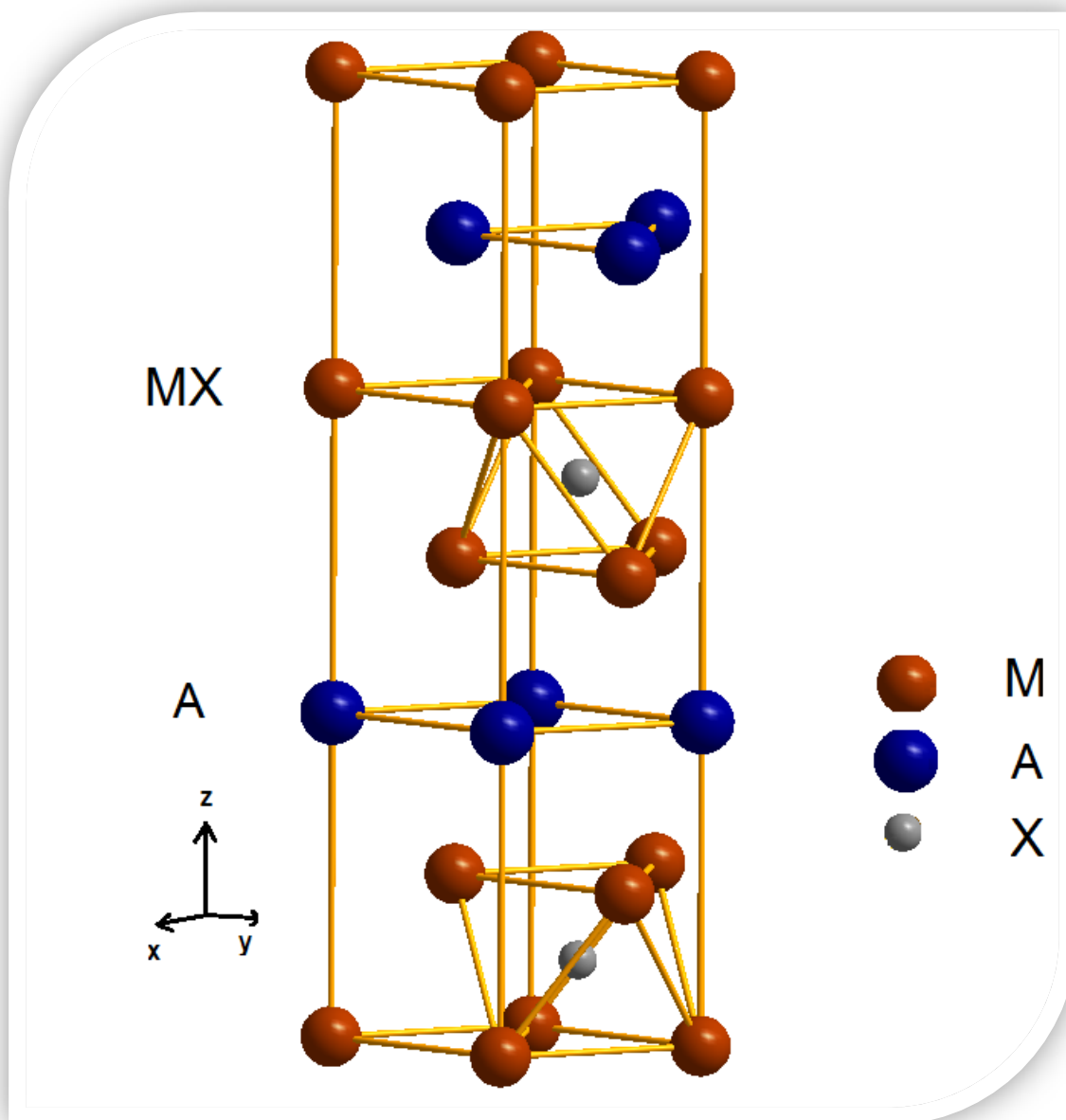


Figura 1.1.1 Estructura cristalina de los compuestos M_2AX

El apilamiento alrededor de la capa atómica A sigue un patrón del estilo hexagonal compacta (hcp) y forma un plano de simetría en el cristal. Debido a que todos los átomos se encuentran en posiciones especiales, la estructura está completamente definida por los parámetros de red a , c y por la coordenada z_M . La distancia d_{MX} (distancia entre capas o planos atómicos M y X), se relaciona con el parámetro z_M (z_M es la posición en c del elemento M, este varia con respecto a A), de la siguiente manera: $d_{MX} = cz_M$, asimismo, la distancia interplanar entre M y A definida por d_{MA} está dada por $d_{MA} = c(1/4 - z_M)$, en particular, para el Nb_2SnC , $z_M = 0.083 \text{ \AA}$; (ver figura 1.1.3).

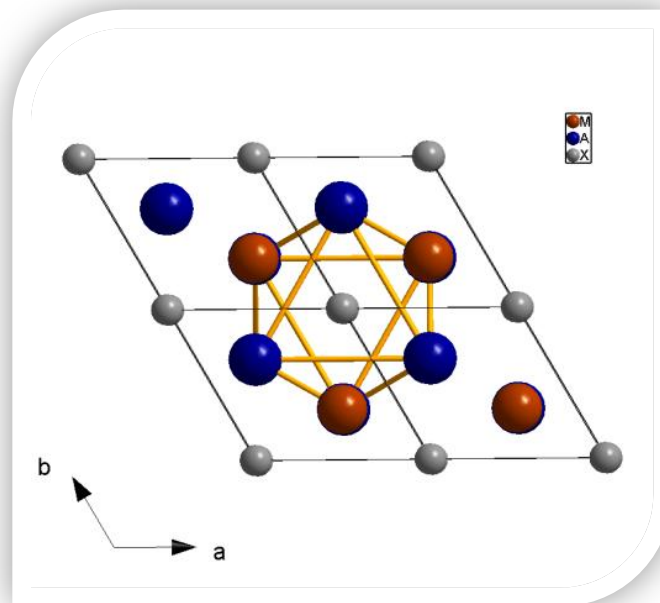


Figura 1.1.2 Simetría hexagonal de los átomos X [3].

En la tabla 1 se presentan los parámetros de red y longitudes de enlace que se han reportado hasta la fecha para los compuestos Nb_2SnC , Nb_2SC y NbC .

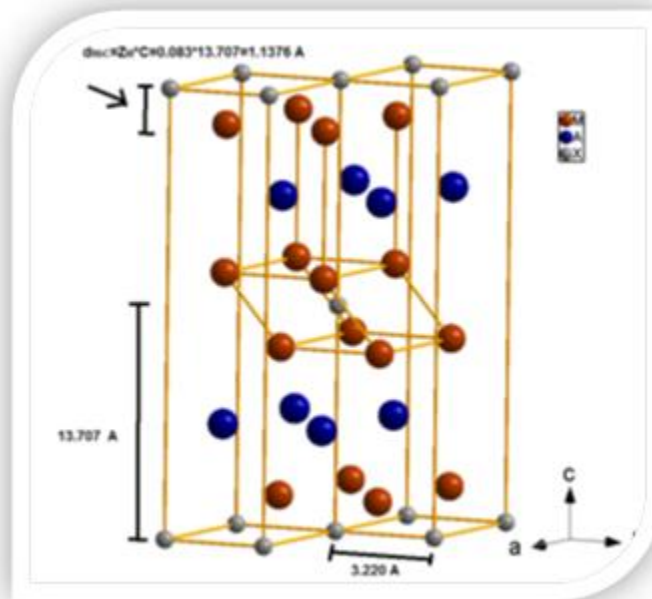


Figura 1.1.3. Se muestran los parámetros de red, la distancia d_{NbC} y el parámetro interno Z_M para la fase Nb_2SnC .

Tabla 1 Parámetros de red simulados y experimentales (*) de los compuestos Nb_2SnC , Nb_2SC y NbC . Se muestran además las distancias de enlaces entre los átomos Nb-C, Nb-Nb y Nb-Sn(S).

Parámetro	Nb_2SnC	Nb_2SC	NbC
a_0	3.2522 (2.245 [5])	3.2942 (3.2940 [3])*	4.6246 (4.469 [7])
c_0	13.8441 (13.77 [5])	11.7835 (11.5525 [3])*	—
z_M	0.083	0.096	—
$R(\text{Nb-C})$	2.2076	2.2152	2.3123
$R(\text{Nb-Nb})$	2.9692	2.6254	2.4818
$R(\text{Nb-Sn(S)})$	2.9860	2.9682	—

1.2 Correlación entre la estructura electrónica y la superconductividad

En los compuestos de la fase M_2AC superconductoras se propone que la presencia de la superconductividad es debido principalmente a las contribuciones de los estados Nb $4d$ y C $2p$ a la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi.

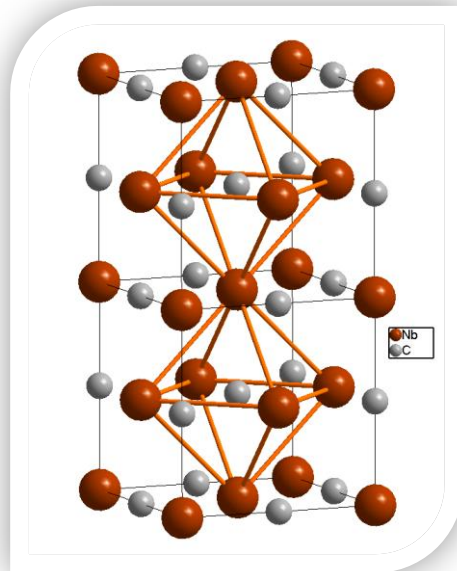


Figura 1.1.4 Estructura cristalina del NbC.

Debido a la similitud cristalográfica entre las capas de grupos octaédricos de M_6C de la fase M_2AC con la de los carburos basados en elementos de transición MC (M = elemento de transición), (ver figura 1.1.4), como primera aproximación se puede suponer que los mecanismos que promueven la superconductividad en los compuestos M_2AC tienen características similares a los observados en los carburos. Estudios recientes [4,5] han sugerido que los mecanismos que promueven la superconductividad dependen de la

densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi $N(E_F)$ y de la densidad de estados fonónicos. En las figuras 1.1.5 y 1.1.6 se muestran la densidad de estados electrónicos calculada al inicio de este trabajo usando el programa CASTEP y la curva de magnetización en función de la temperatura para NbC reportada por Bouhemadou [6].

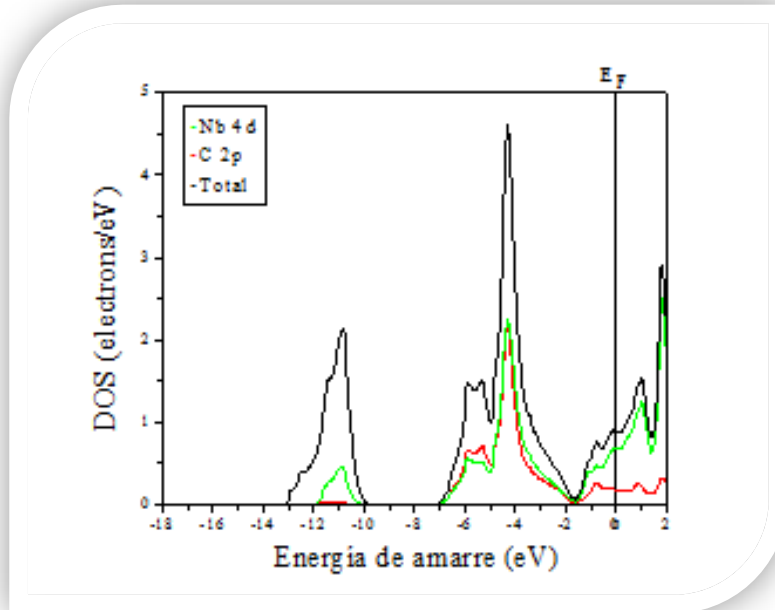


Figura 1.1.5. Densidad de estados electrónicos del NbC.

Se observa en la figura 1.1.5 que las principales contribuciones a la densidad de estados electrónicos son los estados C 2p y Nb 4d, en particular se observa que de -2 a -6 eV, hay una hibridación de los estados Nb 4d y los C 2p, lo cual induce un enlace covalente muy fuerte. Por otra parte, a pesar de que en el intervalo -2 eV a E_F , las contribuciones son de Nb 4d y C 2p, no hay hibridación, en este caso los enlaces son metálico (Nb – Nb) y covalente (C-C).

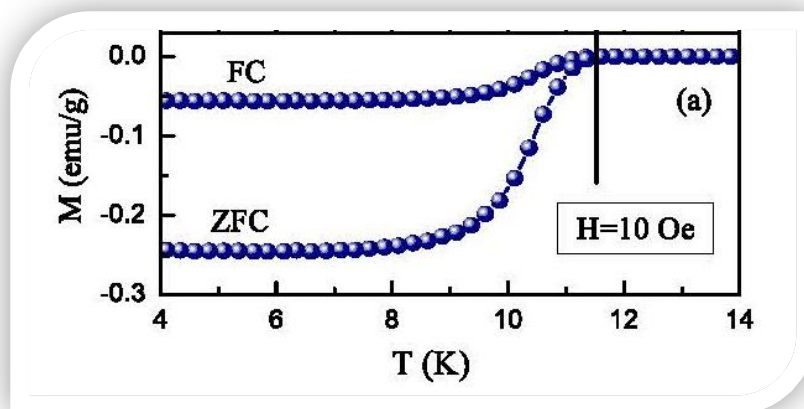


Figura 1.1.6. Curva de magnetización en función de la temperatura del NbC, se midió enfriando con campo magnético aplicado FC (siglas en ingles Field Cooling) y enfriando sin campo magnético aplicado ZFC (siglas en ingles Zero Field Cooling) [6].

En la figura 1.1.6 se muestra la curva de magnetización en función de la temperatura del NbC, en ésta se observa una transición superconductor a 11.5 K. Desde el punto de vista de densidad de estados al nivel de Fermi, se propone que los estados C $2p$ son importantes para la presencia de superconductividad de este material. Estudios de transporte electrónico en el compuesto no estequiométrico NbC_{1-x} han mostrado que conforme el número de vacancias de carbono se incrementa el valor de la T_c disminuye [7, 8].

Sin embargo, en los carburos, boruros ó nitruros superconductores no estequiométricos se ha reportado que, la densidad de estados electrónicos (DOS) se incrementa con el incremento de vacancias ya sea en los sitios del elemento de transición o bien en el carbono, y el valor de la T_c disminuye. Por lo tanto, en estos casos el comportamiento de la T_c no corresponde a un comportamiento tipo BCS.

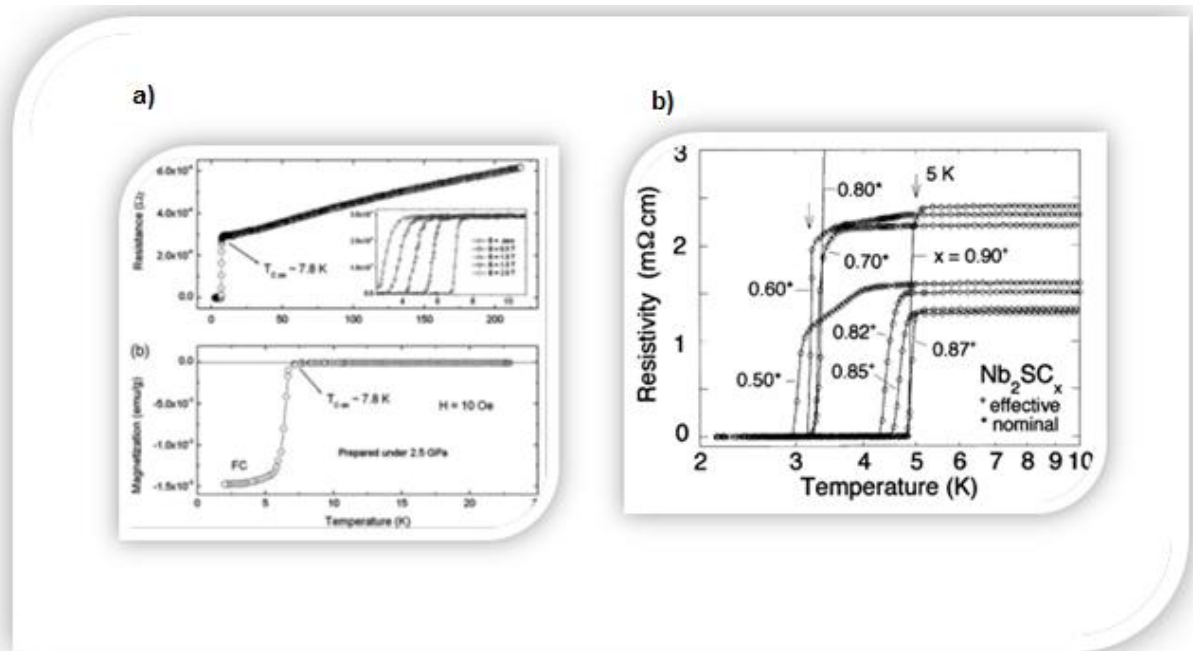


Figura 1.1.7 a). Curvas de resistencia (Ω) y magnetización (emu/g) vs temperatura (K) del compuesto Nb_2SnC [9] b). Curvas de resistividad ($\text{m}\Omega \text{ cm}$) vs temperatura (K) para Nb_2SC_x [10].

En las figuras 1.1.7 a, 1.1.7 b y 1.1.8 se muestra que los compuestos Nb_2AC para $A = \text{Sn}, \text{S}$ e In , respectivamente, son superconductoras. En las figura 1.1.7 a y 1.1.7 b se muestran las curvas de resistencia (Ω) y magnetización (emu/g) vs temperatura (K) del compuesto Nb_2SnC [10] y las curvas de resistividad ($\text{m}\Omega \text{ cm}$) vs temperatura (K) para Nb_2SC_x [10]. En particular en el inserto de la figura 1.1.7 a se muestra que la transición superconductoras del Nb_2SnC disminuye conforme se incrementa el campo magnético, mientras que en la figura 1.1.7 b, la transición superconductoras del Nb_2SC disminuye conforme el contenido de carbono disminuye de la siguiente manera, para $x=0.50$ la $T_c \sim 3 \text{ K}$ y para $x=0.90$ es de $T_c \sim 5 \text{ K}$. En la figura 1.1.8 se muestra las curva de resistividad ($\text{m}\Omega \text{ cm}$) vs temperatura (K) para el compuesto Nb_2InC en donde se obtiene una $T_c = 7.5 \text{ K}$ en la

medida de susceptibilidad vs temperatura y en la resistividad vs temperatura se obtiene una T_c igual en el “onset”.

Es evidente que en los compuestos Nb_2AC con $A = Sn, S$ e In , los estados de $C 2p$ juegan un papel importante en la superconductividad ya que tienen una mayor contribución a la DOS. Por lo tanto sería muy interesante hacer un estudio de sus respectivas DOS.

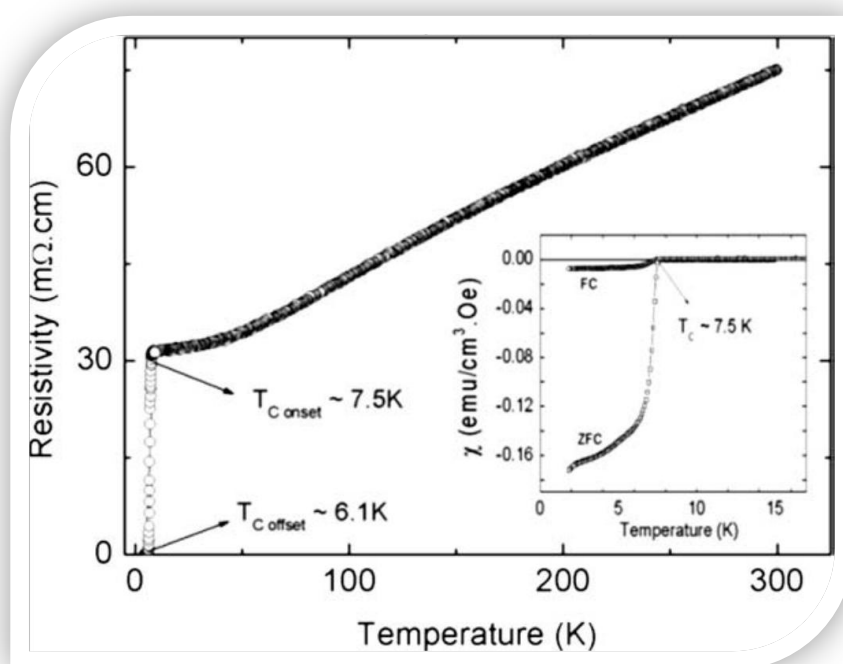


Figura 1.1.8. Curva de resistividad ($m\Omega \text{ cm}$) vs Temperatura (K). Esta gráfica muestra una temperatura crítica de $7.5 K$ para el compuesto Nb_2InC . La figura en pequeño muestra la susceptibilidad vs temperatura en FC (enfriando con campo magnético aplicado) y ZFC (sin campo magnético aplicado) para el mismo compuesto [11].

Por otra parte, uno de los resultados más importantes de la teoría BCS es la relación entre la T_c superconductor y la densidad de estados electrónicos definida por:

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

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

De la relación (1) se puede sugerir que un incremento en la densidad de estados electrónicos (DOS) induce un incremento en el valor de la T_c y viceversa. En este contexto, se puede proponer una correlación entre la densidad de estados electrónicos (DOS) y la T_c en los compuestos Nb_2SnC , Nb_2InC y Nb_2SC .

De la tabla 1.1 se puede observar que las principales contribuciones a DOS en el Nb_2SnC y en el Nb_2SC provienen de los estados Nb $4d$, C $2p$, y de los estados p asociados a los elementos Sn y S. Comparando las contribuciones entre el compuesto basado en Sn respecto al de S, se observa que los estados del Nb $4d$, C $2p$ y Sn/S $5p/3p$, del compuesto con Sn respecto al compuesto con S son más grandes en un 2 %, 23 % y 27 %, respectivamente. Por otra parte, el valor de la T_c del Nb_2SnC es mayor que la del Nb_2SC . Lo anterior sugiere que la relación entre T_c y $N(E_F = 0)$ en la fase estequiométrica Nb_2AC [3] se cumple. Sin embargo, si comparamos con el compuesto no estequiométrico $NbSC_{0.5}$ esta relación no se lleva a cabo, ya que la DOS se incrementa respecto al compuesto estequiométrico. En este caso, la disminución en la T_c no solo puede ser explicada con base en las contribuciones en DOS sino que puede depender de otros factores como la densidad de estados fonónicos, como en el caso del NbC.

Tabla 1.1 Densidad de estados total y parcial en el nivel de Fermi ($N(E_F)$, 1/(eV átomo)) para los superconductores Nb_2SnC , Nb_2SC y $Nb_2SC_{0.5}$ y NbC , determinado por FLAPW-GGA, además de su temperatura crítica [3].

Compuesto/ $N(E_F)$	Nb_2SnC	Nb_2SC	$Nb_2SC_{0.5}$	NbC
$N_{Total}(E_F)$	0.888	0.759	0.956	0.819
Nb (4d)	0.435	0.428	0.508	0.386
C (2p)	0.043	0.033	0.040	0.118
Sn (S) (p)	0.051	0.037	0.068	–
Sn (S) (d)	0.011	0.022	0.051	–
T_c (K)	~7.8 [9]	~5 [10]	<3 [10]	~11 [3]

Como ejemplo de la relación entre la DOS y T_c , en la tabla 1.1 se observa que la T_c y la contribución de los estados del C 2p en el NbC es mayor al del Nb_2SnC y del Nb_2SC , esta observación sugiere que se satisface la relación (1). Considerando las longitudes de enlace entre el Nb y el C, para los compuestos mencionados, se observa que en el compuesto NbC esta longitud de enlace es ~ 5% mayor a la calculada para los compuestos $Nb_2(Sn, S)C$, lo que sugiere que el cambio de esta longitud también puede influir sobre la variación de la T_c , (ver tabla 1). Se recuerda que esta comparación es solamente en función de densidad de estados electrónicos (DOS) y T_c , se sabe que existen otros factores que influyen a la T_c , como es la densidad de estados fonónicos.

La Teoría BCS recibe su nombre de las iniciales de quienes la idearon: John Bardeen, Leon Cooper, y John Robert Schrieffer y fue propuesta en julio de 1957, intentando explicar el mecanismo del fenómeno de la superconductividad. Esta teoría está considerada como la más importante en el campo de la superconductividad desde el punto de vista microscópico (es decir, tratando de explicar las propiedades de los superconductores a partir de primeros principios). Resultados de esta teoría muestran que en los materiales superconductores existe una banda prohibida justo alrededor del nivel de Fermi a $T = 0$ K (ec. 1.3.1) [12]. El ancho de banda a 0 K es del orden de $3.5 k_B T_c$, donde k_B es la constante de Boltzman y T_c es la temperatura crítica superconductor (ec. 1.3.2). Para que pueda aparecer una banda de energía prohibida debe haber un mecanismo, por el que los electrones en el estado superconductor, puedan disminuir su energía. Como la banda es muy pequeña ($\sim 10^{-4}$ eV), ésta deberá ser debida una interacción atractiva muy débil, según la teoría BCS [13].

El concepto básico de la teoría BCS es la idea del emparejamiento de electrones: a una temperatura lo suficientemente baja, los electrones del metal se asocian en pares, llamados pares de Cooper. Para romper un par hay que suministrar una energía por lo menos igual a su energía de enlace. No es de extrañar pues, que el superconductor no pueda absorber energías inferiores a un cierto valor crítico, que da lugar a la banda prohibida del superconductor.

Cuando una corriente eléctrica pasa a través de un metal ordinario, los electrones en movimiento pueden ser desviados por impurezas o por las vibraciones de la red cristalina. Estas colisiones son responsables de la resistencia eléctrica del metal, pero cuando se hace pasar una corriente eléctrica a un superconductor, los pares de Cooper se mueven de un modo coherente. Simplificado, todos ellos, efectúan el mismo movimiento (esta propiedad está ligada al hecho de que, contrariamente a las moléculas ordinarias, los pares de Cooper se acoplan) [12]. Un electrón no puede ser desviado individualmente por tal efecto la resistencia eléctrica desaparece, los pares se forman porque hay una fuerza de atracción entre los electrones. De acuerdo a la teoría BCS, esta atracción se debe a la interacción de los electrones con las vibraciones de la red cristalina. A los cuantos de estas vibraciones se les denomina fonones. Pero este mecanismo particular de la atracción entre dos electrones es un ingrediente esencial de la teoría BCS [13].

Desde el punto de vista teórico, por sencillez, se suele estudiar en primer lugar cómo se comportan los superconductores cuando estén en el cero absoluto y, en segundo lugar el caso más general, que es cómo se comporta el material a medida que aumentamos la temperatura hasta llegar a la temperatura crítica (y su paso al estado normal).

Así, es posible explicar la relación entre la superconductividad y la banda prohibida, por ejemplo, mediante un desarrollo matemático por el cual se llega a:

$$\Delta \approx 2\hbar\omega_D \exp\left[-\frac{1}{N(0)V}\right] \quad (1.3.1)$$

donde Δ es la banda prohibida, ω_D es la frecuencia de Debye, \hbar es la constante de Planck dividida entre dos pi, $N(0)$ es la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi y V es un potencial de interacción del tipo Coulomb. De esta forma, puesto que $V_0N(0)$ es un

parametro que depende del material, vemos que la banda prohibida es proporcional a la energía de excitación $\hbar\omega_D$,

La razón entre el valor de la banda prohibida en el cero absoluto y la temperatura crítica es alrededor de $3.5 k_B T_c$, independientemente del material, siendo su valor teórico:

$$\frac{2\Delta}{k_B T_c} = 3.53 \quad (1.3.2)$$

Uno de los resultados importantes de la teoría BCS, basándonos en los dos resultados anteriores, es la relación entre la T_c superconductor y la densidad de estados electrónicos (ec. 1.3.1) Pero V no se puede medir ni calcular de una forma simple. Un primer intento para obtener ecuaciones cuantitativas sin conocer la función de Eliashberg fue reemplazar $N(0)V$ por los parámetros $\lambda - \mu^*$ [14].

$$T_c = 1.14\omega_D \exp\left[-\frac{1}{\lambda - \mu^*}\right] \quad (1.3.3)$$

Donde λ es la constante de interacción electrón fonón y μ^* es el pseudopotencial de Coulomb entre los electrones, cuyo valor aproximado es de 0.13 para metales. Las modificaciones de esta ecuación basada en consideraciones adicionales es la ecuación de McMillan [15]:

$$T_c = \frac{\theta_D}{1.45} \exp\left[-\frac{1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^* (1 + 0.62\lambda)}\right] \quad (1.3.4)$$

Una de las formas que existen para determinar la constante de acoplamiento “electrón-fonón” (λ) es usar la ecuación de McMillan, con los valores experimentales de T_c y temperatura de Debye (θ_D), el primero a partir de mediciones de resistencia o

magnetización en función de la temperatura y el segundo se calculara a partir de sus propiedades elásticas.

Obteniendo todos los parámetros requeridos se puede calcular mediante la ecuación de McMillan la constante de acoplamiento electrón-fonón dada por la siguiente expresión:

$$\lambda = \frac{-1.04 + \mu^* \ln \left[1.45 \frac{T_c}{\Theta_D} \right]}{\ln \left[1.45 \frac{T_c}{\Theta_D} \right] - 0.62 \mu^* \ln \left[1.45 \frac{T_c}{\Theta_D} \right] - 1.04} \quad (1.3.5)$$

1.4 Densidad de estados electrónicos (DOS)

La densidad de estados electrónicos total (DOS), de los compuestos Nb₂SnC y Nb₂SC fueron calculadas previamente usando FLAPW (FLAPW, código WIEN2k [20-24]) en la aproximación del gradiente generalizado (GGA) [3-21]. En la parte superior izquierda de la figura 1.1.7 a, se muestra la densidad de estados total (DOS) y abajo de esta las parciales (PDOS: Nb 4*d*, Nb 4*p*, C 2*p*, S 3*p* y S 3*d* de la fase Nb₂SC. La DOS está constituida por contribuciones de los estados de Nb 4*d* y Nb 4*p* localizados entre -8.0 a 0.0 eV y -6.0 a -2.0 eV, respectivamente. Los estados C 2*p* son localizados en el intervalo -6.0 y -4.0 eV y los estados S 3*p* y S 3*d* en el intervalo -8.0 a -2.0 eV y -3.0 a -2.0 eV, respectivamente. En los intervalos de -6.0 a -4.0 y -6.0 a -2.0 eV se observa un traslape de los estados C 2*p*, S 3*p* con los estados Nb 4*d* lo que da origen a una hibridación de estados electrónicos [3]. En la parte superior derecha de la figura 1.1.7 a) se muestra la densidad de estados total (DOS) y abajo de esta las parciales (PDOS: Nb 4*d*, Nb 4*p*, C 2*p*, Sn 5*s*, Sn 5*p*, Sn 4*d*) del Nb₂SnC. Ésta se constituye principalmente por los estados Nb 4*d* y Nb 4*p* localizados entre -6.0 a 0 eV y -6.0 a -4.0eV, respectivamente. Los estados C 2*p* se localizan en el intervalo -6.0 a -2.0 eV y los estados Sn 5*p* y S 5*s* en el intervalo -4.0 a -2.0 eV y -10 a -6.0 eV, respectivamente. En los intervalos de -6.0 a -4.0 eV y de -4.0 a -2.0 los estados Nb 4*d* se hibridizan (traslapan) con los estados C 2*p* y Sn 5*p*, respectivamente.

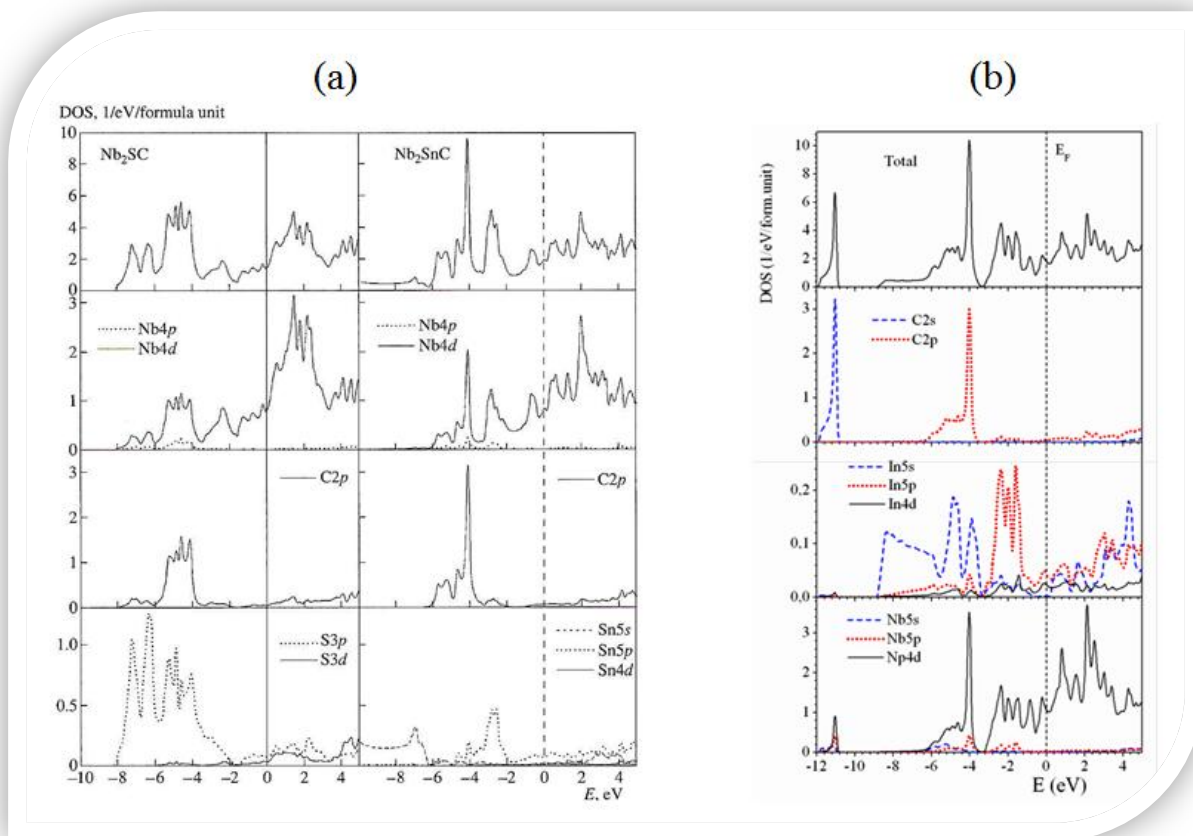


Figura 1.1.7 a) Densidad de estados total y parcial para los compuestos Nb₂SC y Nb₂SnC. Las líneas verticales muestran la posición en el nivel de Fermi, se pueden ver las contribuciones orbitales de cada elemento [3], b) Densidad de estados total y parcial para el compuesto Nb₂InC obtenidas con FLAPW-GGA. Las líneas verticales muestran la posición en el nivel de Fermi, se pueden ver las contribuciones orbitales de cada elemento [16].

Debido a que los estados de C 2p se localizan a energías más negativas que los estados Sn 5p (es decir están más cerca del núcleo) se puede sugerir que la fuerte hibridación entre los estados Nb 4d y C 2p, es responsable de la covalencia entre los átomos de Nb y C. En la figura 1.1.7 b, se muestra la densidad de estados total (DOS) y abajo de esta las parciales (PDOS: C 2s, C 2p, In 5s, In 5p, In 4d, Nb 5s, Nb 5p, Nb 4d) del Nb₂InC. La DOS está constituida principalmente por los estados C 2s y C 2p que se

localizan entre -12.0 a -11.0 eV y de -6.0 a -4.0 eV, respectivamente. Las contribuciones de los estados In $5p$ y In $5s$ se localizan entre -4.0 a -0.0 eV y de -8.0 a -4.0 eV, respectivamente. Por último, los estados de Nb $4d$ y Nb $5p$ son localizados entre -6.0 a 0 eV y -6.0 a -1.0eV, respectivamente. En los intervalos de -6.0 a -4.0 los estados Nb $4d$ se hibridizan (traslapan) con los estados C $2p$ y In $5s$, mientras que en el intervalo -3.0 a 0.0 eV se hibridizan los estados Nb $4d$ con los estados In $5p$ [16].

A la fecha no existe un estudio de espectroscopia de fotoelectrones, esta se va a usar en este trabajo para hacer un estudio de la densidad de estados electrónicos con la banda de valencia para explicar la importancia de los estados electrónicos de C en la superconductividad de estos compuestos.

1.5 Propiedades Elásticas

A partir de la información cristalográfica de los parámetros de red, grupo espacial, y posiciones atómicas se puede calcular el estado fundamental de la estructura electrónica, utilizando el código CASTEP estándar [17]. CASTEP es un paquete de software que utiliza la teoría de la funcional de la densidad y proporciona una buena descripción del nivel atómico de todo tipo de materiales y moléculas. CASTEP puede dar información sobre la energía total, las fuerzas y tensiones en un sistema atómico; así como, optimización de la estructura cristalina, estructura de bandas, propiedades ópticas, espectro de fonones y además puede realizar simulaciones de dinámica molecular. Siguiendo el teorema de Bloch, es natural que se utilice una onda plana para expresar la función de onda en su conjunto (tanto factor de fase y la parte periódica). Se han aplicado diversos tipos de pseudopotenciales a cálculos de estructura electrónica y propiedades del estado fundamental de los sólidos: (i) pseudopotenciales empíricos, (ii) pseudopotenciales semiempíricos, (iii) pseudopotenciales generados a partir de primeros principios. En particular, se han considerado los pseudopotenciales de Vanderbilt [16-18]. Éstos han demostrado ser muy útiles en sistemas con orbitales de valencia muy localizados (átomos de la primera fila de la tabla periódica y metales de transición), por esto, se utilizan estos pseudopotenciales, para los cálculos electrónicos, los cálculos de energía se hacen usando la aproximación de gradiente generalizada Perdew-Wang (GGA-PW91) [18, 19].

Entre otras propiedades interesantes que presentan los materiales Nb_2AC con $A = Sn, S$ e In , son, sus propiedades elásticas. En particular, las constantes elásticas en estos

sistemas son de particular interés ya que determinan propiedades macroscópicas tales como fricción y maquinabilidad; sin embargo, una de las propiedades físicas que se pueden calcular a través de las constantes elásticas, es la temperatura de Debye, con ésta, podemos estimar, a través de la ecuación de McMillan [4, 6, 15], la constante de acoplamiento “fonón-electrón” (λ) característica de los superconductores. En la tabla 1.2 se presentan los parámetros de red, constantes elásticas, módulo de bulto (B), de corte (G), de Young (E), razón de Poisson (η) y temperatura de Debye (θ_D) para el Nb₂SnC[22] y el Nb₂AC con A= S, In y As [23] reportados a la fecha.

Tabla 1.2. Parámetros de red, constantes elásticas, módulo de bulto (B), de corte (G), de Young (E), razón de Poisson (η) y temperatura de Debye (θ_D) para Nb₂SnC [21] y Nb₂AC con A= S, In y As[22].

Compuesto	a (Å)	c (Å)	z	V (Å ³)	
Nb ₂ SnC	3.201	13.535	0.085	120.1	
Nb ₂ SC	3.320	11.709	0.095	--	
Nb ₂ InC	3.193	14.495	0.082		
Nb ₂ AsC	3.342	12.048	0.094		
	C₁₁	C₁₂	C₁₃	C₃₃	C₄₄
Nb ₂ SnC	315	99	141	309	124
Nb ₂ SC	304	117	155	316	88
Nb ₂ InC	291	77	117	288	57
Nb ₂ AsC	325	113	161	325	150
	B (GPa)	G (GPa)	E	η	θ_D (K)
Nb ₂ SnC	188.7	106.8	269.5	0.262	450.9
Nb ₂ SC	221	89	234.5	0.323	--
Nb ₂ InC	182	79	208.5	0.310	--
Nb ₂ AsC	234	117	301.0	0.286	--

El estudio experimental de las propiedades elásticas de los compuestos de la fase M₂AX se ha visto obstaculizado por la dificultad asociada con la síntesis de muestras puras

[24-25]. Sin embargo, su estudio teórico nos ha permitido una mayor comprensión sobre las propiedades físicas, en particular de las elásticas de estos materiales. Existe una gran controversia en los resultados de las constantes elásticas reportadas, pues varían considerablemente entre los diferentes grupos de investigación, debido principalmente a las diferentes aproximaciones teóricas.

A través del cálculo de las constantes elásticas, se puede obtener la temperatura de Debye, en este caso consideramos que la estructura hexagonal tiene cinco constantes elásticas independientes: C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} y C_{66} donde $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$. Estas constantes se calculan utilizando las cinco deformaciones propuestas por Fast et al [25] que resulta en una mínima pérdida de simetría. Los módulos de elasticidad de los materiales policristalinos se pueden aproximar por la media de Hill [26]. Se pretende al de medir la anisotropía elástica de muestras policristalinas, calcular la anisotropía de los módulos de bulk y de corte. Estos valores pueden variar desde cero (isotrópica) y el 100%, la anisotropía máxima. La temperatura de Debye (θ_D), se obtiene a partir de la velocidad del sonido promedio (v_m) que a su vez se relaciona con las constantes elásticas antes mencionadas mediante la siguiente ecuación [27]:

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (1.3.6)$$

donde \hbar es la constante de Plank, k_B es la constante de Boltzmann, N_A es el número Avogadro, ρ es la densidad, M es el peso molecular y n es el número de átomos en la molécula. Por último se puede hacer un cálculo de la constante de acoplamiento “electrón-fonón”, usando la ecuación de McMillan descrito anteriormente.

1.6 Referencias

- [1] M.W. Barsoum and T. El-Raghy, *Am. Sci.* 89 (2000) 336–345.
- [2] M.W. Barsoum, *Prog. Solid State Chem.* 28 (2000) 201–81.
- [3] I. R. Shein, V. G. Bamburov, A. L. Ivanovskii, *Doklady Physical Chemistry* 411 (Part1) (2006) 317–321
- [4] M.W. Barsoum, *Physical Properties of the MAX Phases*, Encyclopedia Mater.: Sci. Technol. (Elsevier, Amsterdam, 2006)
- [5] D. A. Papaconstantopoulos, W. E. Pickett, B. M. Klein, and L. L. Boyer, *Nature*, London (1984) 308, 494.
- [6] A. Bouhemadou, *Appl Phys A* (2009) 96: 959–967
- [7] L. B. Dubrovskaya, A. G. Rabin'kin, and P. V. Gel'd. *Soviet Physics JETP*. 35 +161
- [8] G. Ries and H. Winter, *J. Phys. F: Metal Phys.*, 10 (1980) 1-7.
- [9] S. E. Lofland, J. D. Hettinger, T. Meehan, A. Bryan, P. Finkel, S. Gupta, M. W. Barsoum, and G. Hug, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 174501.
- [10] A. D. Bortolozzo, O. H. Sant-Anna, M. S. da Luz, C. A. M. dos Santos, A. S. Pereira, K. S. Trentin, and A. J. S. Machado, *Solid State Commun.* 139 (2006) 57.
- [11] A. D. Bortolozzo, Z. Fisk, O. H. Sant-Anna, C. A. M. dos Santos, and A. J. S. Machado, *Physica C* 469 (2009) 256.
- [12] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons 8th. ed. USA 2004.
- [13] J. Bardeen, L. N. Cooper y J. R. Schrieffer (1 de diciembre de 1957). «Theory of Superconductivity». *Physical Review* 108 (5): pp. 1175 – 1204
- [14] G. M. eliasberg, *Zh. Eksperim. I Teor. Fiz.* 38, 966 (1960)
- [15] W. L. McMillan, *Phys. Rev.* 167 (1968) 331
- [16] I.R. Shein and A.L. Ivanovskii, *JETP Letters* (2010) 91-8 410–414.
- [17] H. Xiaodong, B. Yuelel, L. Yibin, Z. Chuncheng, L. Mingwei, *Solid State Communications* 149 (2009) 564
- [18] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* (1964) 864.
- [19] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892.
- [20] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671.
- [21] I.R. Shein and A.L. Ivanovskii, *Physics of the Solid State*, (2009) 51- 8 1608
- [22] A. Bouhemadou, R. Khenata, M. Kharoubi and Y. Medkour, *Solid State Commun.* 146 (2008) 175
- [23] I. R. Shein and A. L. Ivanovskii, *Phys. Status Solid B* (2011) 1
- [24] R. Radhakrishnan, J. J. Williams and M. J. Akinc, *Alloys Compounds* 285 (1999) 85
- [25] L. Fast, J. M. Wills, B. Johansson and O. Eriksson, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 17431
- [26] R. Hill, *Proc. Phys. Soc.* 65 (1952) 349.
- [27] E. Schreiber, O. L. Anderson and N. Soga *Elastic Constants and their Measurement*, 1973 (New York: McGraw-Hill).

2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Existen varios métodos de preparación de sólidos policristalinos, entre los que se pueden citar la reacción en estado sólido, la coprecipitación y la pirólisis de soluciones mixtas [1]. Utilizando los dos últimos métodos es posible obtener tiempos de reacción cortos entre los componentes y la posibilidad de disminuir la temperatura de síntesis, ya que con los precursores en solución es posible obtener estructuras cristalinas más homogéneas y consecuentemente mejores propiedades físicas. Se conocen varios factores que influyen en el tiempo de reacción entre los componentes; por ejemplo, el área de contacto entre ellos, la cual depende del tamaño de grano, el tiempo de difusión de los iones y la nucleación. Para obtener muestras de buena calidad hay que maximizar el área de contacto, esto se logra con la disminución del tamaño de partícula o grano a través de repetidas moliendas.

Se ha reportado que al moler polvo por una hora, en un mortero de ágata, las partículas que lo constituyen tienen un tamaño de 10 μm , aproximadamente [2]. Otra manera de aumentar el área de contacto consiste en someter a las muestras a alta presión; se han encontrado mejores resultados cuando dichas presiones son superiores a los 7 bar [2]. El efecto conjunto de la temperatura y la presión ayuda a que las partículas se mezclen íntimamente; sin embargo, el proceso de síntesis es generalmente lento y puede requerir de varias horas. La técnica más usada para la preparación de sólidos policristalinos y en especial de cerámicos superconductores, es la de reacción en estado sólido. En ésta, una mezcla de los óxidos de los elementos componentes del material se somete a temperaturas elevadas para propiciar que la reacción ocurra en un tiempo razonable. Sin embargo, la

mezcla se realiza mecánicamente, así que el tiempo de reacción depende mucho del tamaño de las partículas y del grado de homogeneidad alcanzado en el mezclado. La experiencia ha mostrado que la homogeneización de la mezcla se facilita significativamente añadiendo suficiente solvente inerte y volátil, que se pierde durante la molienda.

2.1 Síntesis de los compuestos Nb₂AC (A=Sn, S e In)

Una revisión completa sobre las técnicas de síntesis de las fases MAX está fuera del alcance del presente trabajo. Inicialmente en el 2000 Barsoum se encargó de dar a conocer la primera revisión sobre las fases MAX; su enfoque fue sobre la estructura cristalina más que sobre procesos de síntesis [3]. La evolución en los procesos de síntesis de muestras en bulto del compuesto Ti₃SiC₂ fue durante la última década, revisada por Zhang et al. [4]. Las investigaciones de Barsoum y El Raghy [5] demostraron que el procesamiento a alta presión isostática (HIP) producía el compuesto Ti₃SiC₂ con una pureza mayor al 95%. Mientras que el procesamiento a alta presión isostática se ha mantenido como un método importante para la síntesis de muestras en bulto [6-11] para fines de investigación, la síntesis a baja presión se mantiene comercialmente más viable [12-18]. Otros métodos para el procesamiento de fases MAX en bulto son variaciones de síntesis de alta temperatura de auto-propagación [19-23], sintonización por chispa de plasma [24-28], síntesis por descarga de pulsos [29-34] y síntesis de reacción sólido-líquido [35-37]. Recientes enfoques innovadores para la síntesis de bulto incluye impresión tridimensional [38], el uso de Al o Sn, respectivamente, como catalizadores para el crecimiento de Ti₃SiC₂ y Ti₃AlC₂ [13, 39, 40] y el diseño de precursores cristalinos para la síntesis por reacción de estado sólido [41].

En particular, en la síntesis de materiales policristalinos de la fase M₂AC, se tiene que los elementos A son de bajos puntos de fusión, cuyas temperaturas varían desde 113 a los 232 °C; mientras que los puntos de fusión de los elementos M y C son

extraordinariamente altos, con puntos de fusión que van desde los 1500 hasta los 2000 °C, indicando la dificultad de poder sintetizar este tipo de compuestos a presión atmosférica. Debido a la volatilidad de materiales de bajo punto de fusión, se hacen reaccionar a los elementos en medios cerrados así como en atmósferas controladas, al vacío o en atmósfera reductora. Las reacciones en tubos sellados, de cuarzo, así como en cápsulas de oro o platino, son útiles cuando se van a emplear reactivos volátiles, sensibles al aire, o cuando se desea obtener un compuesto con un metal en un estado bajo e inusual de oxidación.

La síntesis de los compuestos del sistema Nb₂AC (A= Sn, S, In) se llevó a cabo a presión atmosférica. Los polvos de Nb (98.9%) Alfa-Aesar, C (Activado Alfa-Aesar), In (99.8%), Sn (99.8%) y S (99.7%) Johnson Matthey Company, se pesaron en las cantidades estequiométricas en una balanza electrónica (marca Ohaus, modelo AP250D) y fueron finalmente molidos en mortero de ágata con un disolvente volátil (acetona), para facilitar la homogenización de la mezcla. Una vez obtenidos los polvos mezclados, éstos fueron compactados en forma de cilindro de 452 mm² por 6 mm en una prensa hidráulica uniaxial (marca ERKO, modelo PH-21T), a una presión de 0.51 GPa; posteriormente fueron sellados en una ampolleta de cuarzo al vacío, para su posterior tratamiento térmico, se toman tiempos prolongados de reacción para difusión completa de los iones, y se consideró repetir este procedimiento tantas veces como se requiera. En la reacción intervienen tanto factores cinéticos, que determinan la velocidad de la reacción, como termodinámicos que determinan si es posible que la reacción se realice tomando en consideración los cambios en la energía libre. Las reacciones en estado sólido dependen en gran parte del arreglo cristalino de los constituyentes químicos en el cristal, de los defectos, del tamaño de los iones, de la temperatura y de la atmósfera (presión y gas utilizado). Este tipo de reacciones

son difíciles de realizar debido al tamaño de las partículas, ya que el contacto entre ellas no es total; es decir, sólo ocurre en la región en que las partículas están en contacto, que es donde puede ocurrir la nucleación. En ocasiones, la nucleación no es favorable ya que se pueden formar diferencias estructurales cristalinas entre los reactantes y muchos enlaces se rompen; los iones emigran sólo cuando son sometidos a muy altas temperaturas, cuando adquieren la suficiente energía térmica para saltar de su posición en la red, se difunden a través de la estructura cristalina y con esto se estabiliza la fase a la que se quiere llegar [1, 5]. Ahora uno de las posibles soluciones, para poder estabilizar esta fase, es hacer combinaciones de precursores que contengan a los elementos de bajo punto de fusión, y seguir con el método descrito antes. En la tabla 2.1 se muestran los diferentes procesos de síntesis de algunos compuestos de la fase M_2AC .

En este trabajo se sintetizaron los siguientes compuestos:

El sistema de Nb_2SnC fue preparado a partir de los siguientes reactivos en polvo de alta pureza: NbC (99+%), Nb (98.9%), Sn (99.8%), por la técnica de reacción en estado sólido, los primeros dos de la marca Alfa-Aesar y el último marca Johnson Matthey Company.

Con la siguiente reacción:



La mezcla se somete a varios tratamientos térmicos de manera que el producto final tenga la fase deseada. Formada la mezcla se pastilló e introdujo en tubo de cuarzo con vacío, se hicieron 2 tratamientos a 1050 °C, por una semana cada uno en una mufla (Lindberg, con capacidad de hasta 1100 °C). Los principales problemas que se pueden

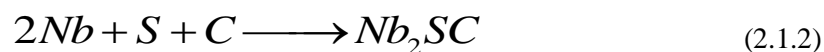
encontrar si el proceso no fue llevado a cabo de manera correcta son: inhomogeneidad, no uniformidad en términos del tamaño y forma de la partícula, impurezas, multifases y no reproducibilidad. Este método requiere ser optimizado en términos del mezclado de los componentes, la elección de los reactivos y la pureza de los mismos.

Tabla 2.1 Procesos de síntesis de algunos compuestos de la fase M_2AC , se muestra tipo de síntesis, tipo de superconductor y su T_c correspondiente.

Compuesto	Síntesis	Superconductor	T_c
Nb₂SnC	Alta presión	Tipo II	~ 7.8 K [42]
Nb₂SC_x (0.8 < x ≤ 1.0)	Tubo de cuarzo con atmosfera de nitrógeno	Tipo II	< 5.0 K [1]
Nb₂InC	Tubo de cuarzo con vacío	Tipo II	< 7.5 K [43]
Ti₂InC	Tubo de cuarzo con vacío	Tipo II	< 3.1 K [44]
Nb₂AlC	Tubo de cuarzo con vacío	Tipo II	< 3.1 K [45-48]
Mo₂GaC	Tubo de cuarzo con vacío	Tipo II	~ 3.9 K[49]

El sistema de Nb₂SC fue preparado a partir de los siguientes reactivos en polvo de alta pureza: NbC (99+%), Nb (98.9%), S (99.8%), por la técnica de reacción en estado sólido, los primeros dos de la marca Alfa-Aesar y el último marca Johnson Matthey Company.

Con la siguiente reacción:

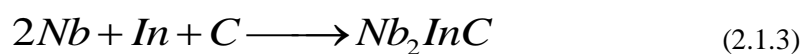


Este polvo mezclado, después de hacerlo pastilla y meterlo en tubo de cuarzo al vacío se colocó en una mufla (Lindberg, con capacidad de hasta 1100 C) a 300°C por tres días subiendo la

temperatura lentamente a 450°C por tres días, luego a 600°C por tres días y finalmente a 800°C por 7 días. Para este compuesto se hicieron cuatro recocidos, bajo las mismas condiciones de cambios de temperatura.

El sistema de Nb₂InC fue preparado a partir de los siguientes reactivos en polvo de alta pureza: Nb (99+%), In (99.999%), C activado, Chocarb 130 power, por la técnica de reacción en estado sólido, todos de Alfa-Aesar y el último marca Johnson Matthey Company.

Con la siguiente reacción:



Este polvo mezclado, después de hacerlo pastilla y meterlo en tubo de cuarzo al vacío se colocó en una mufla (Lindberg, con capacidad de hasta 1100 °C) a 1050°C por siete días. Para este compuesto se hicieron tres recocidos a 1050 °C, bajo las mismas condiciones.

2.2 Caracterización estructural

2.2.1 Difracción de rayos X por el **método de polvos**

La caracterización de la estructura cristalina de los compuestos Nb₂AC se realizó mediante análisis de difracción de rayos X (rx). Para determinar si las estructuras de las muestras obtenidas corresponden a las estructuras deseadas, es necesario obtener los difractogramas de rayos X de cada una de ellas. Estos patrones de difracción se comparan con los espectros reportados en la base de datos del equipo de rayos X (International Centre for Diffraction Data (ICDD)) [49]. Se utilizó un difractómetro marca Siemens modelo D5000 y un equipo Phillips D8, que trabaja con radiación Co K_α de longitud de onda de 1.79030 Å y Cu K_α de longitud de onda de 1.54051 Å respectivamente (ver figura 2.2.1), con una resolución de 0.001°, usando un filtro de Ni. Las intensidades se midieron en pasos de 0,02° durante 13 h en el intervalo 2θ de 6° -120° a temperatura ambiente.



Figura 2.2.1 Dii fractometros de rayos x: D5000 izquierda y D8 derecha

2.2.2 Refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld

El método Rietveld [4] es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas, diseñado originalmente para analizar patrones de difracción de neutrones, pero con el tiempo se ha utilizado en patrones de difracción de rayos X, con muy buenos resultados. Este método consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos-x utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la unidad asimétrica, factores térmicos), microestructurales (concentración, tamaño de cristal, microdeformaciones), e instrumentales (anchura a la altura media del pico de difracción causada por el instrumento, anchura de las rejillas (slits) utilizadas en la medición, tamaño de la muestra irradiada, penetración del haz de rayos-X en la muestra, etc.). Una vez que el ajuste es el óptimo, es posible extraer toda la información cristalográfica (parámetros de red, longitudes de enlace, factores de ocupación) de los compuestos bajo estudio.

Los parámetros cristalográficos de los compuestos Nb₂AC se refinaron mediante el programa MAUD (un programa de Rietveld para el análisis de fase cuantitativo de las mezclas policristalinas) con capacidad de multi-fase [50]. Una de las características que hace este programa es la de poder refinar automáticamente varios parámetros, entre otros: refina el fondo con un polinomio de orden 4, el corrimiento de cero, factor de escala, parámetros de red. Este método es una herramienta poderosa que permite obtener con

mayor precisión parámetros de red, posiciones atómicas, tamaño de cristal, microdeformaciones, cuantificar las fases cristalinas presentes en la muestra, aunque haya superposición de las reflexiones asociadas a los picos de difracción.

2.3 Susceptibilidad magnética en función de la temperatura

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

$$M = \chi H$$

(2.3.1)

donde χ es la susceptibilidad magnética. Este parámetro nos indica el tipo de material del que se trata magnéticamente hablando, ya que si es positiva, el material es paramagnético y si es negativa, el material es diamagnético. Existe otra clase de materiales, los ferromagnéticos, que son aquellos que presentan una magnetización permanente, los cuales no tienen un comportamiento lineal, por lo que la ec. (2.3.1) no se aplica a esta clase de materiales con χ constante [51].

La susceptibilidad magnética se determina al medir la variación en la magnetización del material, sometido a un campo magnético externo conocido. Esta técnica es muy usada para determinar el comportamiento magnético de los materiales, conforme varía la temperatura, ya que con ello se puede determinar si al variar la temperatura cambian sus propiedades magnéticas, como sucede en los compuestos Nb_2AC .

Las mediciones de las propiedades magnéticas de las muestras de este trabajo se realizaron en un magnetómetro o sistema de medición de propiedades físicas (PPMS por sus siglas en inglés), marca Quantum Design [51] (ver figura 2.3.1). Las condiciones de medición fueron las siguientes: las mediciones fueron hechas en modo FC y ZFC, de 12 a 2 K, bajo un campo de 10 Oe.

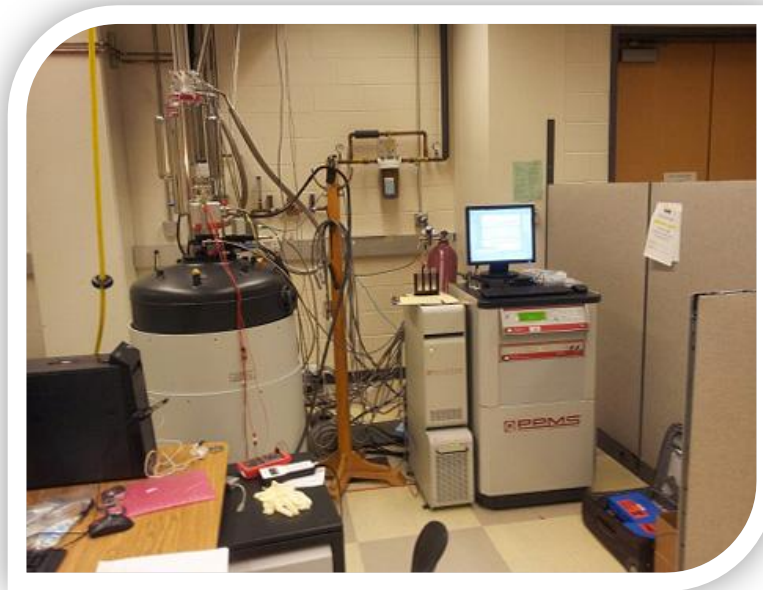


Figura 2.3.1 Sistema de medición de propiedades físicas (Physical Properties Measurement System (PPMS)), Quantum Design 14 T.

2.4 Espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones por rayos X, también conocida como XPS (X-ray photoelectron spectroscopy, por sus siglas en inglés) fue aplicada también en sus inicios en la investigación de los estados electrónicos de los compuestos de lantánidos [52]. Desde entonces, una enorme cantidad de estudios en los estados de las bandas de valencia y en los niveles internos han sido acumulados y los resultados han contribuido significativamente al entendimiento de las propiedades inusuales causadas por la interacción de muchos cuerpos, entre los orbitales externos, por ejemplo los estados f y los electrones de conducción.

Las técnicas de análisis de superficies [52, 53] son de gran utilidad en la determinación de la composición elemental y la química de materiales en general, aunque sus principales aplicaciones se centran en películas delgadas. Además de que podemos saber la composición química del material, se pueden detectar impurezas, en límites de detección menores al uno por ciento y determinar la distribución y población de niveles de energía electrónicos del material [54]. Al realizar mediciones del material es posible observar el cambio de fase del material a diferentes temperaturas e, inclusive, medir en tiempo real la proporción de transformación de fase por unidad de tiempo. La técnica más útil, en ese sentido, es la espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (XPS) [55]; que además, permite hacer análisis puntual (100 nm), por espectrometría de electrones Auger. Cabe remarcar que las mediciones se hacen en ultra alto vacío (UHV), lo que permite observar los materiales en estado de alta pureza sin reacciones químicas, antes o después de

hacer erosión iónica o durante la medición. La estructura electrónica y el análisis químico se obtuvieron usando un sistema VG Microtech ESCA2000 Multilab UHV, con radiación Mg k_{α} ($h\nu = 1253.6$ eV, con $V = 15$ kV e $I = 20$ mA; y un analizador CLAM4 MCD (ver figura 2.4.1)). La superficie de las pastillas fue erosionada durante 20 minutos con Ar^+ a 4.5 kV, a razón de $0.33 \mu\text{A}/\text{mm}^2$. El espectro obtenido, mediante XPS, se realizó a 55° de la normal de la superficie, en el modo de paso de energía constante (siglas en inglés CAE), con $E_0 = 50$ eV para el modo de barrido completo y $E_0 = 20$ eV para el barrido de alta definición.

2.4.1 Principios de la espectroscopia de fotoelectrones generados por rayos X

En la Figura 2.4.1 se observa un esquema del experimento para explicar la técnica de XPS. La muestra se coloca en un ambiente de vacío y es irradiada con fotones. La fuente de fotones se encuentra en el rango de energía de los rayos X. Los átomos irradiados emiten fotoelectrones después de una transferencia directa de energía. Los fotoelectrones que son emitidos cerca de la superficie escapan al vacío y son seleccionados de acuerdo a su energía y clasificados de acuerdo a la misma con un multicanal que los grafica de la misma [56]. El principio del XPS , en general, puede describirse con el efecto fotoeléctrico, en el cual un fotón interactúa con un electrón y ocurre una transferencia total de energía hacia el electrón, el cual es eyectado del átomo, este proceso se describe por la ecuación de Einstein:

$$E_B = h\nu - K_E \quad (2.4.1)$$

donde E_B es la energía de enlace del electrón en el átomo, $h\nu$ es la energía del fotón de la fuente de rayos X y K_E es la energía cinética del electrón emitido. La energía de enlace varía con respecto a la coordinación entre átomos y otros factores como la electronegatividad, principalmente. Las variaciones observadas en la energía de enlace proveen información asociada a enlaces iónicos y covalentes [56].

El espectro obtenido por la técnica de XPS es una gráfica de energía de enlace Vs intensidad (cps) de electrones emitidos, en la cual se pueden observar picos que se asocian

a orbitales y a electrones Auger de átomos presentes en la muestra que se asocian con los orbitales químicos de los elementos presentes en la superficie del material [56].

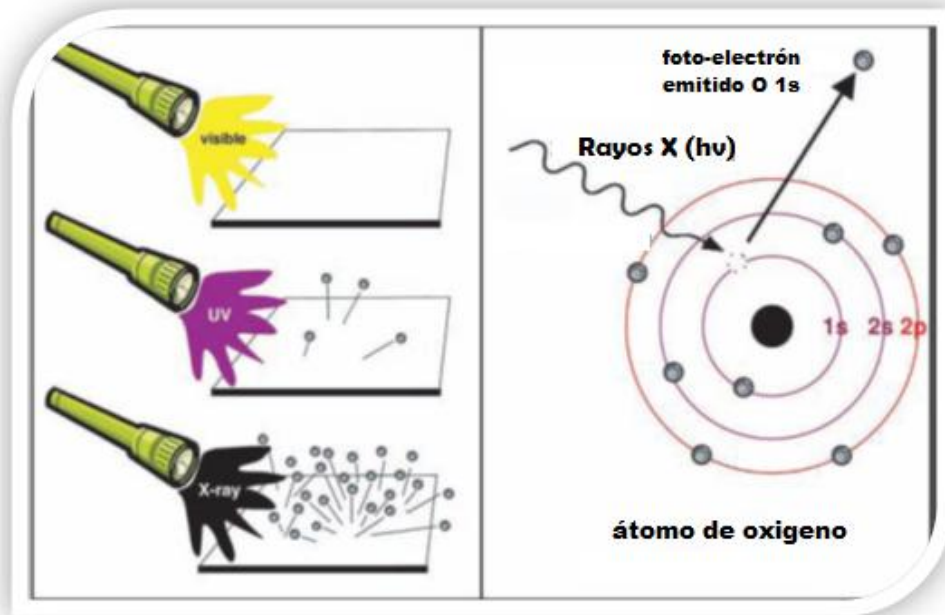


Figura 2.4.1 Explicación fenómeno XPS [56].

- [1] R. West, Solid State Chemistry and its Applications, John Wiley (1984)
- [2] A. R. West. Solid State Chemistry and its Applications. John Wiley & Sons. (1989)
- [3] C. Hammond "The Basics of Crystallography and Diffraction" International Union of Crystallography, Oxford University Press, (2000)
- [4] C. J. Howard, B. A. Hunter, D. A. Swinkels, Rietica. IUCR Powder Diffraction, 22 (1997) 21
- [5] B. D. Cullity S.R. Stock "Elements of X-Ray Diffraction" 3rd Ed. Prentice Hall (2001)
- [6] T. El-Raghy, M. W. Barsoum, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 2849.
- [7] Y. C. Zhou, Z. M. Sun, S. Q. Chen, Y. Zhang, Mater. Res. Innov. 2 (1998) 142.
- [8] Y. M. Luo, W Pan, S. Q. Li, J. Chen, R. G. Wang, J. Q. Li, Mater. Lett. 52 (2002) 245.
- [9] K. Tang, C. A. Wang, Y. Huang, Q. F. Zan, X. G. Xu, Mater. Sci. Eng. A 328 (2002) 206.
- [10] S. Amini, A. Zhou, S. Gupta, A. DeVillier, P. Finkel, M. W. Barsoum, J. Mater. Res. 23 (2008) 2157.
- [11] J. H. Han, S. S. Hwang, D. Lee, S. W. Park, J. Eur. Ceram. Soc. 28 (2008) 979.
- [12] A. Murugaiyah, A. Souchet, T. El-Raghy, M. Radovic, M. Sundberg, M.W. Barsoum, J. Am. Ceram. Soc. 87 (2004) 550.
- [13] Z. M. Sun, S. L. Yang, H. Hashimoto, S. Tada, T. Abe, Mater. Trans. 45 (2004) 373.
- [14] Z. M. Sun, Y. Zou, S. Tada, H. Hashimoto, Scripta Mater. 55 (2006) 1011.
- [15] A. G. Zhou, M. W. Barsoum, S. Basu, S. R. Kalindini, T. El-Raghy, Acta Mater. 54 (2006) 1631.
- [16] S. Amini, M. W. Barsoum, T. El-Raghy, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 3953.
- [17] B.B. Panigrahi, M.-C. Chu, A. Balakrishnan, S.-J. Cho, J. Mater. Res. 24 (2009) 487.
- [18] S. Hashimoto, M. Takeuchi, K. Inoue, S. Honda, H. Awaji, K. Fukuda, S. Zhang, Mater. Lett. 62 (2008) 1480.
- [19] D. P. Riley, E. H. Kisi, D. Phelan, J. Eur. Ceram. Soc. 26 (2006) 1051.
- [20] D. P. Riley, E. H. Kisi, T. C. Hansen, A. W. Hewat, J. Am. Ceram. Soc. 85 (2002) 2417.
- [21] D. P. Riley, E. H. Kisi, T. C. Hansen, J. Am. Ceram. Soc. 91 (2008) 3207.
- [22] C. L. Yeh, Y. G. Shen, J. Alloy. Compd. 458 (2008) 256.
- [23] C. L. Yeh, Y. G. Shen, J. Alloy. Compd. 461 (2008) 654.
- [24] L. J. Wang, W. Jiang, L. D. Chen, S. Q. Bai, J. Am. Ceram. Soc. 87 (2004) 1157.
- [25] W. Pan and S. L. Shi, J. Eur. Ceram. Soc. 27 (2007) 413.
- [26] J. F. Zhang, L. J. Wang, W. Jiang, L. D. Chen, J. Alloy. Compd. 437 (2007) 203.
- [27] J. F. Zhang, L. J. Wang, W. Jiang, L. D. Chen, Mater. Sci. Eng. A 487 (2008) 137.
- [28] W. B. Tian, K. Vanmeensel, P. L. Wang, G. J. Zhang, X. Y. Li, J. Vleugels, O. Van der Biest, Mater. Lett. 61 (2007) 4442.
- [29] Z. F. Zhang, Z. M. Sun, H. Hashimoto, Metall. Mater. Trans. A 33 (2002) 3321.
- [30] S. Konoplyuk, T. Abe, T. Uchimoto, T. Takagi, Mater. Lett. 59 (2005) 2342.
- [31] S. Konoplyuk, T. Abe, T. Uchimoto, T. Takagi, J. Mater. Sci. 40 (2005) 3409.

- [32] S. L. Yang, Z. M. Sun, Q. Q. Yang, H. Hashimoto, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 4807.
- [33] Y. Zou, Z. M. Sun, S. Tada, H. Hashimoto, *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 968.
- [34] W. B. Tian, Z. M. Sun, Y. L. Du, H. Hashimoto, *Mater. Lett.* 23 (2008) 3852.
- [35] X. H. Wang, Y. C. Zhou, *J. Mater. Chem* 12 (2002) 455.
- [36] Y. Zou, Z. M. Sun, S. Tada, H. Hashimoto, *Ceram. Int.* 34 (2008) 119.
- [37] Y. M. Luo, Z. M. Zheng, X. N. Mei, C. H. Xu, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 3372.
- [38] X. Yin, N. Travitzky, P. Greil, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 2128.
- [39] M. X. Ai, H. X. Zhai, Y. Zhou, Z. Y. Tang, Z. Y. Huang, Z. L. Zhang, S. B. Li, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 1114.
- [40] Y. Zou, Z. M. Sun, S. Tada, H. Hashimoto, *J. Alloy. Compd.* 461 (2008) 579.
- [41] D. P. Riley and E. H. Kisi *J. Am. Ceram Soc.* 90 (2007) 2231.
- [42] A.D. Bortolozo a, O.H. Sant'Anna a, M.S. da Luz a, C.A.M. dos Santos a, A.S. Pereira b, K.S. Trentin c, A.J.S. Machado, *Solid State Communications* 139 (2006) 57
- [43] A.D. Bortolozo, Z. Fisk, O.H. Sant'Anna, C.A.M. dos Santos, A.J.S. Machado, *Physica C* 469 (2009) 256
- [44] A.D. Bortolozo, O.H. Sant'Anna, C.A.M. dos Santos, A.J.S. Machado, *Solid State Communications* 144 (2007) 419
- [45] Gorkov, L. P., Rusinov, A. I., *Sov. Phys. JETP* 19 (1964) 922
- [46] M.B. Maple, *Physics Today* 39 (1986) 72
- [47] Z. Fisk, D.W. Hess, C.J. Pethick, D. Pines, J.L. Smith, J.D. Thompson, J.O. Willis, *Science* 239 (1988) 33
- [48] N. Grewe, F. Steglich, in: K.A. Gschneider Jr., L.L. Eyring (Eds.), *Handbook of the Physics and Chemistry of the Rare Earths* 14 Elsevier, Amsterdam (1991) 343
- [49] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, 2 (1969) 64
- [50] J. R. Reitz, F. J. Milford, *Fundamentos de la teoría electromagnética*, Ed. UTEHA, México (1981)
- [51] M. McElfresh, *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements*, Ed. Quantum Design
- [52] J.F. Watts, "X-ray photoelectron spectroscopy", en "Surface Science Techniques", J.M.
- [53] H.D. Hagstrum, J.E. Rowe, J.C. Tracy, "Electron spectroscopy of solid surfaces", en "Experimental methods in catalytic research", Vol. 3, R.B Anderson y P.T. Dawson (Editores), Academic Press (1976).
- [54] C.D. Wagner, "Practical Surface Analysis", Vol. 1, 2ª edición, J.Wiley and Sons (1990).
- [55] Chung D H, Buessem W. R. and Vahldiek F. W. *Anisotropy in Singl Crystal Refractory Compounds* (1968) 217
- [56] E.I. Solomon et al. / *Coordination Chemistry Reviews* 249 (2005) 229–253

3. CÁLCULO TEÓRICO DE LAS PROPIEDADES ELÁSTICAS Y ELECTRÓNICAS DEL SISTEMA Nb₂AC (A= Sn, S, In)

3.1 Propiedades elásticas

La deformación es la respuesta del cristal a una tensión mecánica, éste puede ser una tensión (elasticidad) o un campo eléctrico (piezoelectricidad). En ambos casos las magnitudes y direcciones de las deformaciones principales están determinadas por la magnitud y orientación del estímulo, así como por las propiedades físicas y simetría del cristal. Al someter un sólido a una tensión, éste se deforma, y si dicha tensión está por debajo de un cierto valor llamado límite elástico, éste se recupera y tiende a su forma original. Para tensiones lo suficientemente pequeñas es válida la ley de Hooke, según la cual la deformación producida es directamente proporcional a la tensión aplicada, es decir, las componentes del tensor de deformación son funciones lineales de las componentes del tensor de la tensión:

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl} \quad (3.1.1)$$

Donde ε_{ij} es el tensor de deformación, σ_{kl} es el tensor de tensión y las magnitudes S_{ijkl} reciben el nombre de constantes elásticas. La ecuación (3.1.1) la podemos escribir en función de la deformación:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad (3.1.2)$$

Las magnitudes C_{ijkl} se llaman constantes de rigidez elásticas o módulos de elasticidad; sus dimensiones son de fuerza / área (Mbar) y son las componentes de un

tensor de cuarto orden, por lo que, en principio, hay 81 módulos de elasticidad; pero, la simetría entre los índices i y j , y entre k y l ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$; $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$) hace que solamente haya 36 C_{ijkl} independientes:

$$C_{ijkl} = C_{jikl} ; C_{ijkl} = C_{ijlk}. \quad (3.1.3)$$

Para trabajar con estas constantes utilizaremos la notación matricial de Voigt [1], que es mucho más cómoda que la tensorial que hemos usado hasta ahora. La equivalencia entre ellas es:

Notación tensorial 11 22 33 23,32 13,31 12,21

Notación matricial 1 2 3 4 5 6

Es decir:

$$C_{ijkl} = C_{mn} (i, j, k, l = 1, 2, 3; m, n = 1, 2, 3, 4, 5, 6) \quad (3.1.4)$$

Y la ley de Hooke toma, entonces, la forma:

$$\sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j (i, j = 1, \dots, 6). \quad (3.1.5)$$

Se puede demostrar [2], estudiando la energía elástica para cada una de las tensiones y deformaciones, que también existe simetría entre los índices i y j , con lo que $C_{ij} = C_{ji}$, por lo que el número de módulos de elasticidad independientes nunca será mayor de 21. Si el cristal tiene elementos de simetría este número se reduce todavía más. Así, por ejemplo, en un cristal cúbico que tiene 48 operaciones de simetría, se tienen tres constantes elásticas (C_{11} , C_{12} y C_{44}); mientras que para un cristal hexagonal, que cuenta con 24 operaciones de simetría, se tienen cinco constantes elásticas (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} y C_{55}).

Está bien establecido que los estudios de primeros principios basados en la teoría de funcionales de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) pueden utilizarse para calcular las propiedades elásticas de compuestos inorgánicos, un ejemplo es el programa CASTEP. Con

este programa se calcularon las constantes elásticas, para sistema de simetría hexagonal, en este caso (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} y C_{55}); es decir, el módulo de bulto (K), el módulo de rigidez (G), el módulo de Young (E) y la razón de Poisson. Para calcular las propiedades elásticas, el programa CASTEP se basa en el método de esfuerzo finito. En este método, la celda unidad es sometida a esfuerzos de tamaño finito, a lo largo de sus direcciones de simetría y, para cada esfuerzo determinado, es optimizada la estructura cristalina.

A partir de la optimización de la estructura cristalina (optimización de los parámetros de red, incluida la posición z_m asociada al átomo de niobio) de los compuestos del sistema Nb_2AC ($A = S, Sn$ e In), se calcularon las cinco constantes elásticas C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} y C_{44} , características de una red con simetría hexagonal. Para calcular los módulos de bulto (B) y corte (G), usualmente se utilizan dos aproximaciones llamadas de Voigt (V) [3] y de Reuss (R) [4]. Así, en término de la aproximación de Voigt, estos módulos son:

$$B_V = (1/9) \{2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}\}, \quad (3.1.6)$$

$$G_V = (1/30) \{C_{11} + C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33} + 12C_{44} + 12C_{66}\}. \quad (3.1.7)$$

En términos de la aproximación de Reuss:

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}}, \quad (3.1.8)$$

$$G_R = \frac{(5/2) \{[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2] C_{55} C_{66}\}}{3B_V C_{55} C_{66} + [(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2]^2 (C_{55} + C_{66})}. \quad (3.1.9)$$

Para estimaciones de parámetros elásticos, de materiales policristalinos, se utiliza la aproximación de Hill [5], donde el valor del módulo de corte (G) y de bulto (B) es el promedio de los de Voigt y Reuss: $G = 1/2 (G_R + G_V)$, para el módulo de corte y $B = 1/2 (B_R + B_V)$, para módulo de bulto.

Utilizando estos valores, se puede calcular el módulo de Young (E) y del coeficiente de Poisson (ν) por medio de:

$$E = \frac{9BG}{3B + G} , \quad (3.1.10)$$

$$\nu = \frac{3B - E}{6B} . \quad (3.1.11)$$

Para evaluar la anisotropía elástica de los compuestos de la fase Nb₂AC, calculamos su anisotropía en compresión (A_{comp}) y corte (A_{shear}), [5] respectivamente, como:

$$A_{comp} = 100 \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} \quad (3.1.12)$$

$$A_{shear} = 100 \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R}$$

Estos valores pueden oscilar entre cero (isotrópico) y 100, la máxima anisotropía. Por otro parte, la anisotropía mecánica de la fase Nb₂AC puede evaluarse a partir del módulo de bulto a lo largo de los ejes a y c (B_a y B_c), respectivamente [6].

$$B_a = \frac{\Lambda}{2 + \alpha} , \quad (3.1.13)$$

$$B_c = \frac{\Lambda}{2\alpha + \alpha^2}$$

donde:

$$\Lambda = 2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13}\alpha + C_{33}\alpha^2$$

$$\alpha = \frac{C_{11} + C_{12} - 2C_{13}}{C_{33} - C_{13}} \quad . \quad (3.1.14)$$

3.2 Cálculo de la Temperatura de Debye acústica y de la constante de acoplamiento electrón-fonón

Se cree, generalmente, que el efecto isotópico ofrece una evidencia del papel que los fonones juegan en la superconductividad. Algunos superconductores convencionales, como Zr y Ru, tienen un efecto isotópico pequeño o nulo. Según Garland [7], la densidad de estados electrónicos asociada a orbitales d , de los metales de transición, cambia la interacción coulombiana y, aunque ningún efecto isotópico es observado, la interacción atractiva que domina es debido a fonones. En los cupratos superconductores, tales como el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, los portadores son huecos y los valores de T_c son más altos que los observados en los cupratos donde los portadores son electrones. En los cupratos, donde los portadores son huecos, el efecto isotópico es cero ó cerca de cero; lo cual no excluye la participación de los fonones en el mecanismo superconductor [8- 10]; sin embargo, en los cupratos donde los portadores son electrones, los fonones juegan el papel más importante [11].

El conocer la temperatura de Debye (θ_D), de un material superconductor, nos puede ser útil para determinar el papel que juegan los fonones sobre el mecanismo que induce la superconductividad. Según la teoría BCS, la θ_D entra en la ecuación que determina la temperatura de transición T_c , en el límite de acoplamiento débil, en la forma:

$T_c = 1.13 \theta_D e^{-1/\lambda}$, con $\lambda \equiv \lambda(\omega) = N(0) V$, donde ω es la frecuencia fonónica, $N(0)$ es la densidad de estados al nivel de Fermi y V es la matriz de dispersión. λ puede escribirse también como $\lambda = C/M \langle \omega^2 \rangle$, donde $\langle \omega \rangle \sim \theta_D$, M es la masa y C es una constante.

La temperatura de Debye está relacionada con la frecuencia de Debye ω_D , $\theta_D = \hbar\omega_D/2\pi k_B$, donde k_B es la constante de Boltzmann. Para valores de temperatura de Debye arriba de 1200 K, el valor de la T_c disminuye debido a que la constante de acoplamiento electrón-fonón λ disminuye para grandes frecuencias de fonónicas. Cabe mencionar que en el caso de acoplamiento fuerte, la θ_D también es proporcional a la T_c .

En la expresión de McMillan donde μ^* es el pseudopotencial de Coulomb [12]. Despejando λ se tiene:

$$\lambda = \frac{-1.04 + \mu^* \ln \left[1.45 \frac{T_c}{\theta_D} \right]}{\ln \left[1.45 \frac{T_c}{\theta_D} \right] - 0.62 \mu^* \ln \left[1.45 \frac{T_c}{\theta_D} \right] - 1.04} \quad (3.2.1)$$

Dentro de los estudios de Van Hove, se toma en cuenta la singularidad en la densidad de estados al nivel de Fermi de un sistema bidimensional. En este escenario, la temperatura de transición puede escribirse como $T_c = 2.72 T_F e^{(-1/\lambda)}$, donde $T_F = E_F/k_B$ (E_F es la energía de Fermi); T_F es $10 \theta_D$ para materiales de alta T_c , en el límite de acoplamiento débil [13]. La expresión anterior para T_c fue obtenida suponiendo que $\lambda \ll 1$ (típicamente cercano a 0.05).

A bajas temperaturas, la excitación vibracional surge únicamente de los modos acústicos. Por lo tanto, la temperatura de Debye, calculada a partir de constantes elásticas a bajas temperaturas, es la misma que la determinada por las mediciones de calor específico.

Uno de los métodos estándar para calcular la temperatura de Debye Θ_D es partiendo de los datos elásticos [14]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m, \quad (3.2.2)$$

donde h es la constante de Plank, k_B es la constante de Boltzmann, N_A es el número de Avogadro, ρ es la densidad, M es el peso molecular y n es el número de átomos en la molécula y v_m es la velocidad del sonido promedio. La velocidad promedio está dada por:

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3}, \quad (3.2.3)$$

donde v_l y v_t son las velocidades de la onda elástica longitudinal y transversal, respectivamente, que se obtienen de las ecuaciones de Navier [15]:

$$\begin{aligned} v_l &= \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}}, \\ v_t &= \sqrt{\frac{G}{\rho}} \end{aligned}, \quad (3.2.4)$$

donde ρ es la densidad, B es el módulo de bulto y G es el módulo de corte.

En la literatura se muestra que, en los superconductores de alta T_c basados en La, Y y Bi, o llamados cupratos [16, 17], el valor de la T_c es aproximadamente lineal con θ_D .

En éste estudio reportamos la temperatura de Debye θ_D acústica, de la fase Nb₂AC y las constantes de acoplamiento electrón-fonón (λ).

Según el modelo de Debye, la dependencia del calor específico con la temperatura puede ser definida usando un sólo parámetro, llamado temperatura de Debye θ_D . Esta se relaciona con la frecuencia del fonón ν_D de la siguiente manera: $\theta_D = h\nu_D/k_B$, donde h y k_B son la constante de Planck y de Boltzmann, respectivamente. Ya que la frecuencia vibracional es proporcional a la raíz cuadrada de la rigidez dentro de la aproximación armónica del modelo de Debye, θ_D y ν_D pueden utilizarse como una medida de la "rigidez" de los sólidos. Cabe señalar que la rigidez de Debye, definida de esta manera, es diferente a la rigidez convencional que puede medirse por medio de ondas acústicas, como la resistencia a la excitación debida a fonones acústicos [18].

3.3 Densidad total de los estados electrónicos (DOS) y densidad parcial de los estados electrónicos (PDOS).

A continuación se hace una discusión del porqué se hacen cálculos de la densidad de estados electrónicos en la fase Nb₂AC. La imagen cualitativa más simple para explicar la conducción eléctrica en la fase Nb₂AC, es analizar el sistema más estudiado: Nb - A(Sn) - C. En este caso, el carburo de niobio (NbC), así como otros carburos a base de metales de transición, tiene un enlace químico que es predominantemente covalente; sin embargo, su mecanismo de transporte electrónico es de un metal; es decir, la carga eléctrica es transportada vía electrones de conducción. Su concentración de electrones de conducción es alta y su resistividad es muy baja (56 μΩ cm a temperatura ambiente) [19], siendo nula a bajas temperaturas para una cierta concentración de vacancias en los sitios de carbono (T_c = 12.5K) [20].

Si se insertan capas de átomos tipo A (Sn) para formar la estructura de la fase M₂AC, la resistividad eléctrica no cambia apreciablemente (45 μΩ cm a temperatura ambiente), en particular a bajas temperaturas el valor de la T_c disminuye apreciablemente (7.8 K) [21].

A bajas temperaturas, la diferencia se atribuye, obviamente a la presencia de Sn, que debilita las longitudes de enlace Nb - C y Nb - Nb. En consecuencia se obtiene un material con un fuerte carácter metálico pero con menor T_c que el NbC.

Este dibujo intuitivo de la conducción en la fase Nb₂AC es útil, sin embargo, en muchos aspectos es demasiado simplista, ya que entra en aparente contradicción con los nitruros: el nitruro de niobio (NbN), en contraste con el NbC, es un mejor conductor que cualquier compuesto de la fase Nb₂AC.

El primer paso para entender las propiedades eléctricas de la fase M₂AX, es estudiar su estructura de bandas. Un indicador de la conductividad de un material viene dada por la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi $N(E_F)$, ya que dentro del modelo de electrones libres, la concentración de electrones es proporcional a $N(E_F)$. A su vez, la conductividad es proporcional a la concentración de electrones multiplicada por la movilidad de electrones. Entonces un material con una gran densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi sería un buen conductor; en comparación, en un aislante ésta sería cero.

Tomando como ejemplo el NbC, su densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi, $N(E_F)$ es ~ 0.819 electrones/(eV por átomo de Nb); mientras que, para la fase Nb₂SnC es $0.8881/(eV$ por átomo de Nb) [22]. Estos datos son consistentes con los datos experimentales de conductividad eléctrica y con la simplificación de la explicación anterior. Por las razones que se examinan a continuación, el argumento de que las fases MAX con alta $N(E_F)$ son mejores conductores, algunas veces no es correcto.

No obstante, este tipo de cálculos es muy útil porque proporciona información no sólo sobre valores absolutos de densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi, sino también de que estados contribuyen a $N(E_F)$ y a la conducción eléctrica. En la mayoría de las fases MAX, la conducción es principalmente o casi exclusivamente, a través de los estados M *d*.

Esto se entiende mejor revisando los ejemplos de los compuestos $Ti_3(Si, Ge, Sn, Al)$. La Figura 3. 2.1 muestra la densidad de estados total y parcial, calculadas, de los compuestos Ti_3AlC_2 y Ti_3SiC_2 [23, 24]. Las densidades de estados electrónicos al nivel de Fermi para estos dos compuestos son muy similares entre sí y la contribución dominante a $N(E_F)$ proviene de los estados Ti $3d$. Sin embargo, se observa una diferencia importante: para el Ti_3AlC_2 , la $N(E_F)$ es 3.72 estados/(eVcelda) y corresponde a un mínimo local, mientras que para el Ti_3SiC_2 , la $N(E_F)$ es 4.38 estados/(eVcelda) y corresponde a un máximo local. El valor de la densidad de estados para Ti_3AlC_2 es un mínimo local en la densidad de estados en el nivel de Fermi y, como primera aproximación, a menudo está correlacionada con un grado de inestabilidad estructural [25]. Esta aproximación parece ser muy simplista, pero es completamente válida para las fases MAX. El máximo local observado en la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi en el Ti_3SiC_2 y en el Ti_3GeC_2 , corresponde específicamente a un máximo local en la densidad de los estados Ti(2) $3d$ (donde Ti(2) se refiere a los átomos de titanio en la posición de Wyckoff 4f, que está enlazados a los átomos A y C, mientras que el Ti(1) corresponde a los Ti, en la posición de Wyckoff 2a, enlazados exclusivamente a los átomos C; tal máximo no es observado en el Ti_3AlC_2 . La densidad de estados electrónicos para el Ti_3GeC_2 es casi idéntico a la de el Ti_3SiC_2 , aunque con un valor ligeramente superior de $N(E_F)$, de 4.65 estados/(eVcelda) [23].

Todo los datos discutidos con anterioridad son consistentes con los datos experimentales de la espectroscopia de absorción de rayos X (XAS por sus siglas en ingles) sobre los compuestos Ti_3AlC_2 , Ti_3SiC_2 y Ti_3GeC_2 [22]. Los resultados teóricos indican que, aunque los estados Ti d dan la contribución dominante a $N(E_F)$, el elemento A afecta a

$N(E_F)$ a través de una hibridación de los estados Ti $3d$ y A p . Además, la diferencia en la configuración electrónica de los elementos A, al parecer es muy importante en este tipo de fases MAX.

Por lo tanto, a través de estudios de DOS podemos darnos cuenta que los principales estados que dominan en el nivel de Fermi en las fases $M_{n+1}AX_n$ ($n= 1, 2, \text{ y } 3$) son los estados d .

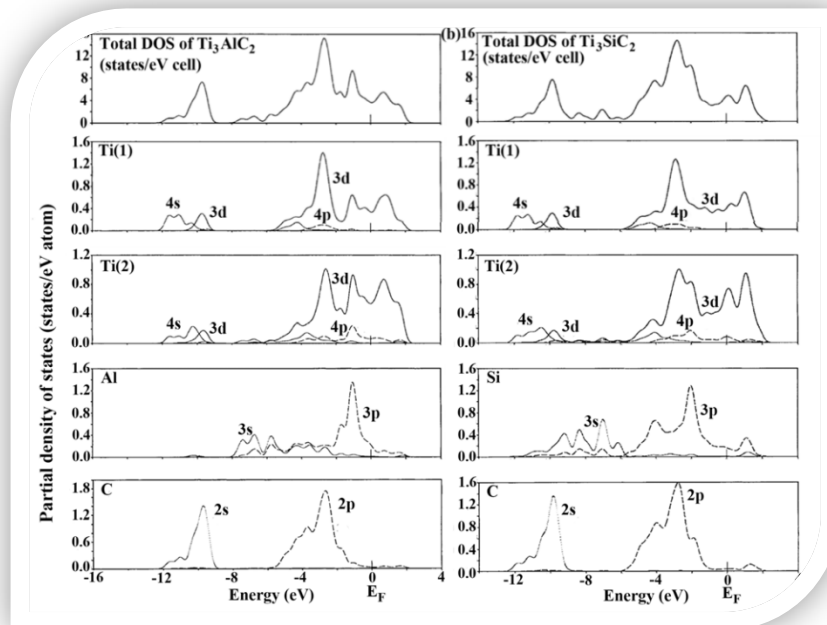


Figura 3.2.1 Densidad de estados total y parcial calculada de los compuestos Ti_3AlC_2 y Ti_3SiC_2 [23].

- [1] Landau y Lifschitz: "Teoría de la Elasticidad", Reverté, 1969
- [2] L. Fast, J. M. Wills, B. Johansson and O. Eriksson, Phys. Rev. B, 51 (1995) 17431
- [3] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik (Taubner, Leipzig) (1928) 739.
- [4] A. Reuss, Z. Angew. Math. Mech. 9 (1929) 49.
- [5] R. Hill, Proc. Phys. Soc. 65 (1952) 349.
- [6] D. H. Chung, W. R. Buessem and F. W. Vahldiek, Anisotropy in Single Crystal Refractory Compounds (Plenum, New York)(ed S A Mersol) (1968) 217.
- [7] J. W. Garland, Phys. Rev. Lett. 11 (1963) 111
- [8] J. P. Carbotte, Rev. Mod. Phys. 62 (1990) 1027
- [9] B. V. Vasiliev and V. I. Luschikiov, Physica C, 153–5 (1988) 261
- [10] L. C. Bourne, Phys. Rev. Lett., 58 (1987) 2337
- [11] D. Manske, I. Eremin and K. H. Bennemann, Phys. Rev. B, 62 (2000) 13922
- [12] W. L. McMillan Phys. Rev., 167 (1968) 3311
- [13] J. M. Getino, H. Rubio and M. de Llano Solid State Commun., 83 (1992) 891
- [14] T. H. Scabarozzi, S. Amini, P. Finkel, O. D. Leaffer, J. E. Spanier, M. W. Barsoum, M. Drulis, H. Drulis, W. M. Tambussi, J. D. Hettinger, and S. E. Lofland, J. Appl. Phys. 104, (2008) 033502.
- [15] E. Schreiber, O. L. Anderson and N. Soga, Elastic Constants and their Measurements (New York: McGraw-Hill) (1973)
- [16] H. Ledbetter, Physica C, 1325 (1994) 234–40
- [17] J. Dominec, Phys. Status Solidi b, 169 (1992) K83
- [18] T. Tohei, A. Kuwabara, F. Oba y I. Tanaka. Phys. Rev.B, 73, (2006) 064304.
- [19] H. O. Pierson, Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing, and applications; Noyes Publications: Westwood, NJ, 1996.
- [20] E. V. Pechen, S. I. Krasnosvobodtsev, N. P. Shabanova, E. V. Ekimov, A. V. Varlashkin, V. S. Nozdrin, A. M. Tschovrebov, A. I. Golovashkin, Physica C: Supercond. (1994), 235_240, 2511–2512
- [21] A.D. Bortolozo, O.H. Sant’Anna, M.S. da Luz, C.A.M. Santos, A.S. Pereira, K.S. Trentin, A.J.S. Machado, Solid State Commun. 139 (12) (2006) 57–59.
- [22] M. Magnuson, J.-P. Palmquist, M. Mattesini, S. Li, R. Ahuja, O. Erikson, J. Emmerlich, O. Wilhelmson, P. Eklund, H. Högborg, L. Hultman, U. Janzon, Phys. Rev. B 72 (2005) 245101.
- [23] Y. C. Zhou, Z. M. Sun, X. H. Wang, S. Q. Chen, J. Phys: Cond. Matter 13 (2001) 10001.
- [24] M. B. Kanoun, M. Jaouen J. Phys. Condens. Matter. 20 (2008) 085211.
- [25] M. W. Barsoum, T. El-Raghy, C. J. Rawn, W. D. Porter, H. Wang, E. A. Payzant and C. R. J. Hubbard, Phys. Chem. Solids 60 (1999) 429.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Estructura cristalina y refinamiento por el método de Rietveld

Las muestras de los compuestos del sistema Nb_2AC ($A = Sn, S$ e In), sintetizadas a presión atmosférica fueron caracterizadas por la técnica de difracción de rayos X, y se les identificaron las diferentes fases cristalográficas involucradas; posteriormente, usando los patrones de rayos X obtenidos, se refinaron las estructuras cristalinas por el método de Rietveld.

La figura 4.1 muestra los patrones de difracción de rayos X de los compuestos Nb_2InC , Nb_2SnC y Nb_2SC . Su análisis muestra que las reflexiones del Nb_2SnC pueden ser indexados a la estructura Nb_2SnC (ICSD 28-1395), más impurezas de NbO (ICSD 43-1290) y Sn (ICSD 4-0673). En el caso del Nb_2SC , las reflexiones son indexados a la estructura Nb_2SC (ICSD 4-3010), más una traza de C (ICSD 8-8818). Por último, en el compuesto Nb_2InC las reflexiones son indexados a la estructura Nb_2InC (ICSD 4-2927), más trazas de NbC (ICSD 7-7214) e In (ICSD 5-3091).

Como una comparación de los resultados de la síntesis de nuestras muestras, a continuación se describe la síntesis de muestras de compuestos de la fase M_2AX realizado por otros autores; T. El-Raghy et al., [1] sintetizaron el compuesto Nb_2SnC [2] y observaron cómo impurezas al Sn y al NbC_x [1]; posteriormente, Barsoum et al; a través de la técnica de alta presión isostática obtuvieron el Nb_2SnC , más trazas de impurezas de Sn y

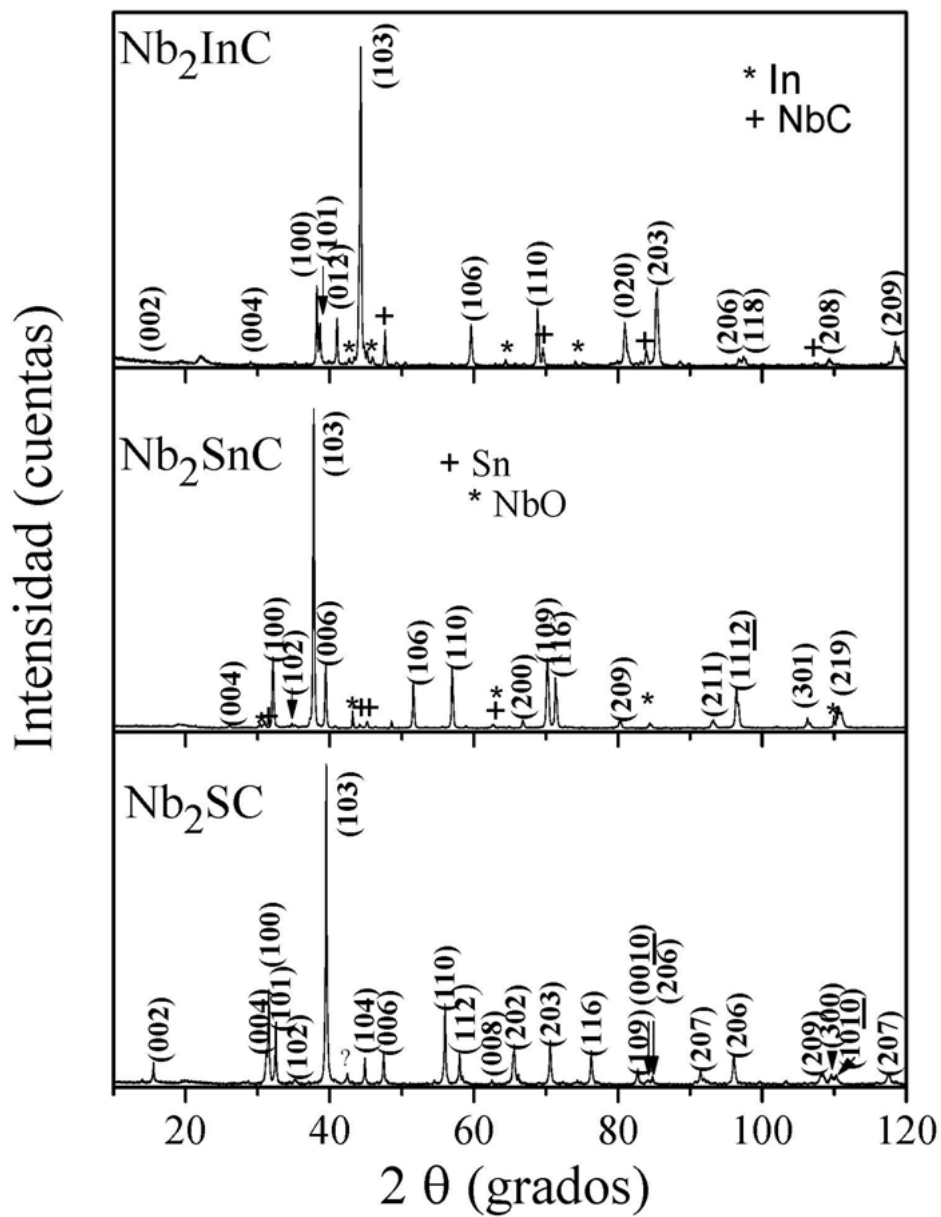


Figura 4.1. Patrones de difracción de rayos X de los compuestos de la fase Nb_2AC con $A = Sn, S$ e In .

Tabla 4.1. Posiciones atómicas de la fase Nb_2AC

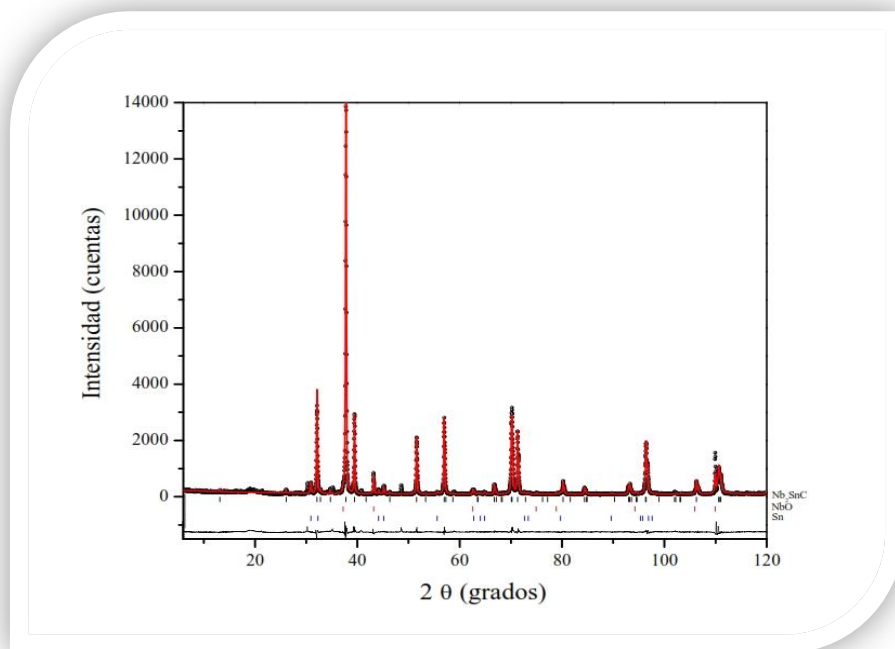
Átomo	Posiciones			Z
	Wyckoff	x	y	
Nb	4f	1/3	2/3	Zm
A	2d	1/3	2/3	3/4
C	2a	0	0	0

de NbC_x [3]. K. Sakamaki et al., sintetizaron los compuestos Nb₂SC_x con 0.8 < x ≤ 1.0 y, para bajas concentraciones de carbono, observaron trazas de NbS y de NbO; mientras que, para altas concentraciones de carbono (0.9), encontraron la fase pura [4]. Bortolozzo et al., sintetizaron el compuesto Nb₂InC y, a través de un análisis de difracción de rayos X, observan, trazas de In y de NbC.[5].

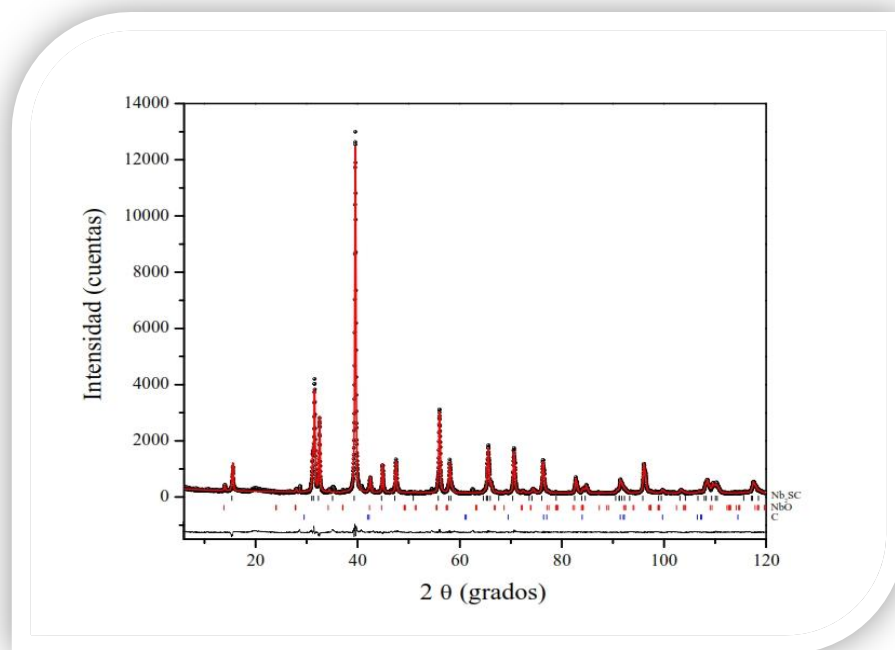
Como en todas las muestras aparece como una impureza el NbC y además el estudio se está enfocando en las propiedades del mismo se midió el patrón de rayos X del reactivo utilizado para la síntesis y su refinamiento para ver que no esté contaminado.

Una vez obtenidos los patrones de difracción de rayos X de las muestras estudiadas, éstos fueron refinados por el método de Rietveld, usando el programa Maud (ver figura 4.2 y 4.3) En el proceso de refinamiento se consideró que la estructura es hexagonal con un grupo espacial P6₃/mmc (No.194). Las posiciones atómicas de las cuales partimos se muestran en la tabla 4.1

donde z_m tiene valores: 0.0850, 0.0952 y 0.0806 para A= Sn, S e In, respectivamente [3-5].

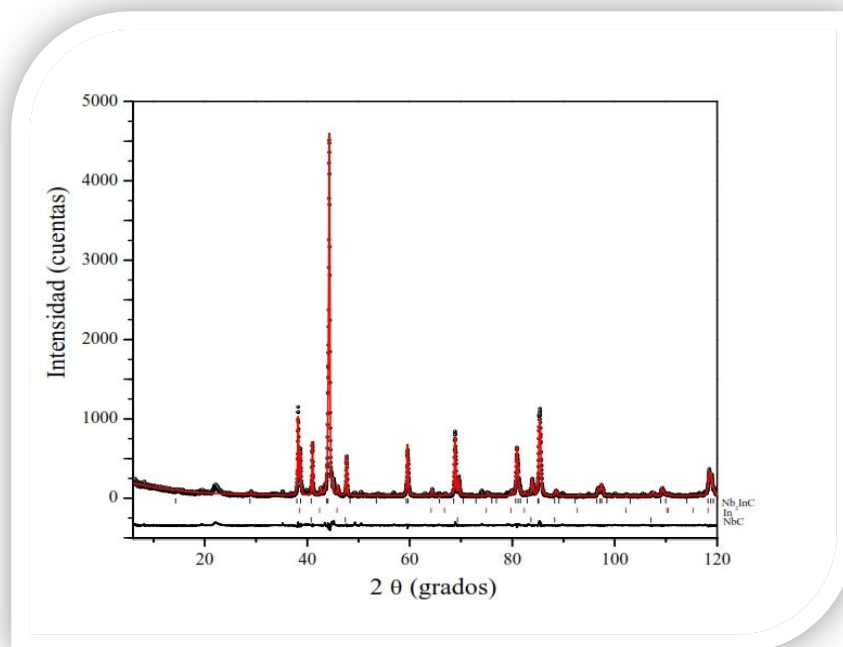


a)

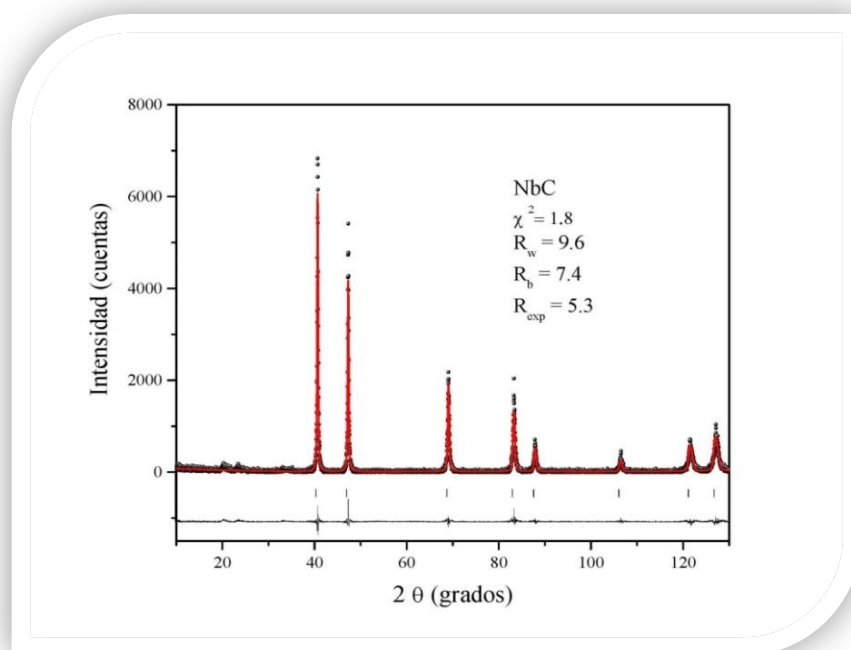


b)

Figura 4.2. Refinamiento del patrón de difracción de rayos X de los compuestos: a) Nb_2SnC (negro) y la línea de refinamiento Rietveld (rojo) y b) Nb_2SC . Las barras verticales de color corresponden a las posiciones de las reflexiones asociadas a otros compuestos presentes. La diferencia entre los perfiles observados y los calculados es la curva en color negro.



c)



d)

Figura 4.3. Refinamiento del patrón de difracción de rayos X de los compuestos c) Nb₂InC (negro) y la línea de refinamiento Rietveld (rojo) y d) NbC. Las barras verticales de color corresponden a las posiciones de las reflexiones asociadas a otros compuestos presentes. La diferencia entre los perfiles observados y los calculados es la curva en color negro.

Tabla 4.2. Parámetros de red (a , c , and z_m en Å) y longitudes de enlace para Nb₂SnC, Nb₂SC y Nb₂InC obtenidos por refinamiento de Rietveld (valores reportados **en negrillas**)

Parámetros de red	Nb ₂ SnC	Nb ₂ SC	Nb ₂ InC	NbC
a	3.2492(2) , 3.20^a 3.28^b	3.2930(1) 3.3204^b	3.1757(2) 3.172^c	4.4490(2)
c	13.7884(3), 13.53^a 13.90^b	11.5264(2) 11.7093^b	14.3856(3) 14.37^c	
z_M	0.082, 0.085^a 0.083^b	0.099 0.0952^b	0.0860	
% de fase				
Nb₂SnC	96.0			
Nb₂InC			86.4	
Nb₂SC		97.0		
NbO	1.2	1.2		
Sn	4.3			
NbC			11.1	100%
In			2.5	
C		1.0		
χ^2	2.1	1.9	1.8	1.8
R_w	13.11	12.36	18.8	9.6
R_b	9.28	8.48	12.6	7.4
R_{exp}	5.85	5.72	10.6	5.3
Longitudes de enlace (Å)	Nb ₂ SnC	Nb ₂ SC	Nb ₂ InC	NbC
Nb-C	2.202(1)	2.208(1)	2.212(1)	2.225(1)
Nb-Nb	2.2076^b	2.2152^b	3.080(2)	
Nb-Sn(S)(In)	2.976(1)	2.942(1)	2.988(2)	
	2.9692^b	2.6254^b		
	2.964(2)	5.590(1)		
	2.9860^b	2.9682^b		

a ref [3], b ref [4], c ref [5], d ref [6]

Los parámetros cristalográficos, obtenidos del refinamiento de Rietveld, son mostrados en la Tabla 4.2. En dicha tabla se observa que los parámetros de red, calculados para nuestras muestras de Nb₂AC, están de acuerdo con las reportadas por otros autores [3-5]. Comparando el comportamiento de la longitud de enlace Nb - C de nuestras muestras de Nb₂AC con la del NbC, se observa que la asociada al NbC es ligeramente más grande que la de cualquiera de nuestros compuestos (1 - 2%).

Por el método de Rietveld, también se cuantificaron las fases cristalinas de las impurezas, nuestros resultados muestran que en el Nb₂SnC, se observan trazas de impurezas de NbO y de Sn en una proporción menor al 6%, en la muestra de Nb₂InC, se observan trazas de NbC y de In en una proporción menor al 14% y en el caso de el Nb₂SC se observaron trazas de NbO y de C en un 2%.

4.2 Susceptibilidad magnética en función de la temperatura

Después de haber identificado las fases cristalinas y refinar la estructura cristalina de los compuestos con fase Nb₂AC, se hicieron medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, desde 12 K hasta 2 K, en el modo ZFC y FC. Con las condiciones anteriores se calculó la susceptibilidad molar (χ) usando la relación:

$$\chi = \frac{M}{Hn} \quad (4.2.1)$$

Donde M es la magnetización, H es el campo aplicado y n es el número de moles. Tomando en cuenta que una muestra pura superconductora tiene $\chi = -1/4\pi$ (en CGS), entonces se normalizan los datos de la magnetización con la siguiente expresión:

$$4\pi\chi = 4\pi d \frac{M}{Hm} \quad (4.2.2)$$

en donde d es la densidad de los compuestos Nb₂AC (A= Sn, S, In), reportada en la tarjeta ICSD, M es la magnetización en emu, m es la masa de la muestra en gramos y H es el campo aplicado en Oe.

La figura 4.4 muestra las curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura de los compuestos Nb₂AC con (A = Sn, In y S). En las curvas, la temperatura de transición superconductora (T_c) fue definida como el onset de la respuesta diamagnética.

Se observa que la máxima T_c obtenida corresponde al Nb₂SnC (7.2 K), seguida por la T_c de Nb₂InC (6.7 K), y finalizando con la T_c de Nb₂SC (4.0 K), en este último caso el

valor de T_c fue extrapolado debido a que no se observa un diamagnetismo perfecto, seguramente debido a la presencia de impurezas con carácter magnético. Bortolozo et al. [6] muestran que el compuesto Nb_2SnC sintetizado a alta presión tiene una T_c de 7.8 K mientras que los compuestos Nb_2InC y Nb_2SC sintetizados a presión atmosférica muestran valores de la T_c de 7.5 K y 5.0 K [7, 4], respectivamente.

Nuestros valores reportados son ligeramente menores a los publicados por Bortolozo y Sakamaki [4]; suponemos que esta diferencia puede ser debida a la presencia de impurezas o deficiencia de carbono.

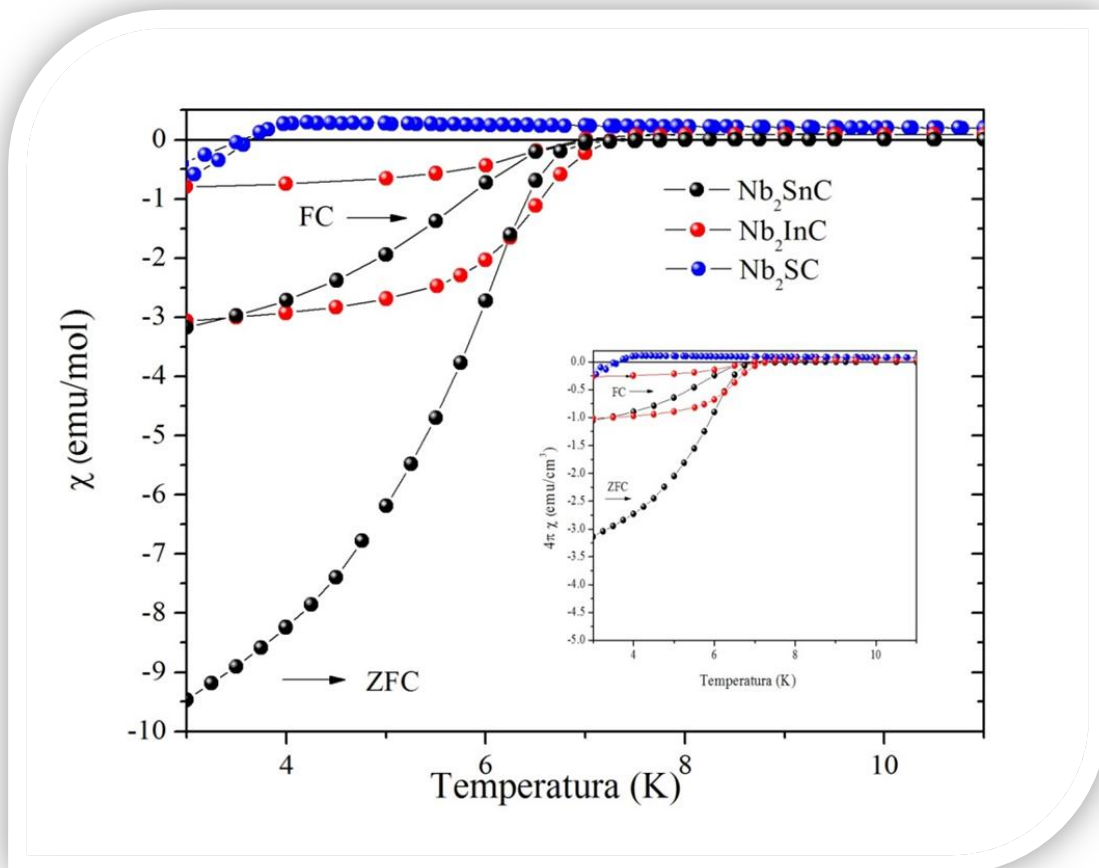


Figura 4.4 Curvas de χ vs T del sistema Nb₂AC con un campo magnético aplicado de 10 Oe en el modo ZFC y FC. El inserto muestra la fracción superconductora Meissner (FC) y shielding (ZFC).

En el caso del Nb₂SnC, la presencia de Sn como impureza, implica una transición superconductora a 3.72 K [8], mientras que en el caso del Nb₂InC, por la presencia de In existe una transición superconductora a 3.41 K [8]. En nuestras mediciones no son observadas tales transiciones, solo las transiciones de la fase Nb₂AC, posiblemente por la poca proporción que se observa de dichos elementos. Respecto al compuesto Nb₂SC, Sakamaki et al., muestran que la máxima T_c se obtiene para la composición Nb₂SC_{0.90} [4] que es de 5.05 K, en este caso es evidente que el contenido de carbono juega un papel importante para la presencia de la superconductividad. Es posible que nuestro valor de T_c obtenido sea debido a una deficiencia de carbono en la estructura, la cual es confirmada por la presencia de impurezas de carbono, en el patrón de difracción de rayos X.

En el inserto de la figura 4.4 se muestran las curvas FC y ZFC ajustadas a través de la relación (4.2.1) para determinar la fracción superconductora Meissner (FC) y Shielding (ZFC):

$$\eta = 4\pi[\rho M/mH] \quad (4.2.1)$$

donde η es la fracción superconductora, ρ es la densidad de la muestra, m masa de la muestra (gr), M es la magnetización(emu) y H es el campo aplicado (10 Oe). Los valores de densidad que se tomaron en cuenta fueron calculados usando los parámetros de red determinados por el refinamiento de la estructura cristalina: Nb₂SnC (8.34 gr/cm³), Nb₂SC (7.05 gr/cm³) y Nb₂InC (8.26 gr/cm³) y la masa fue de ≈ 0.014 gr para las 3 muestras. En el cálculo no se consideraron efectos de desmagnetización ya que la muestra no tenía una

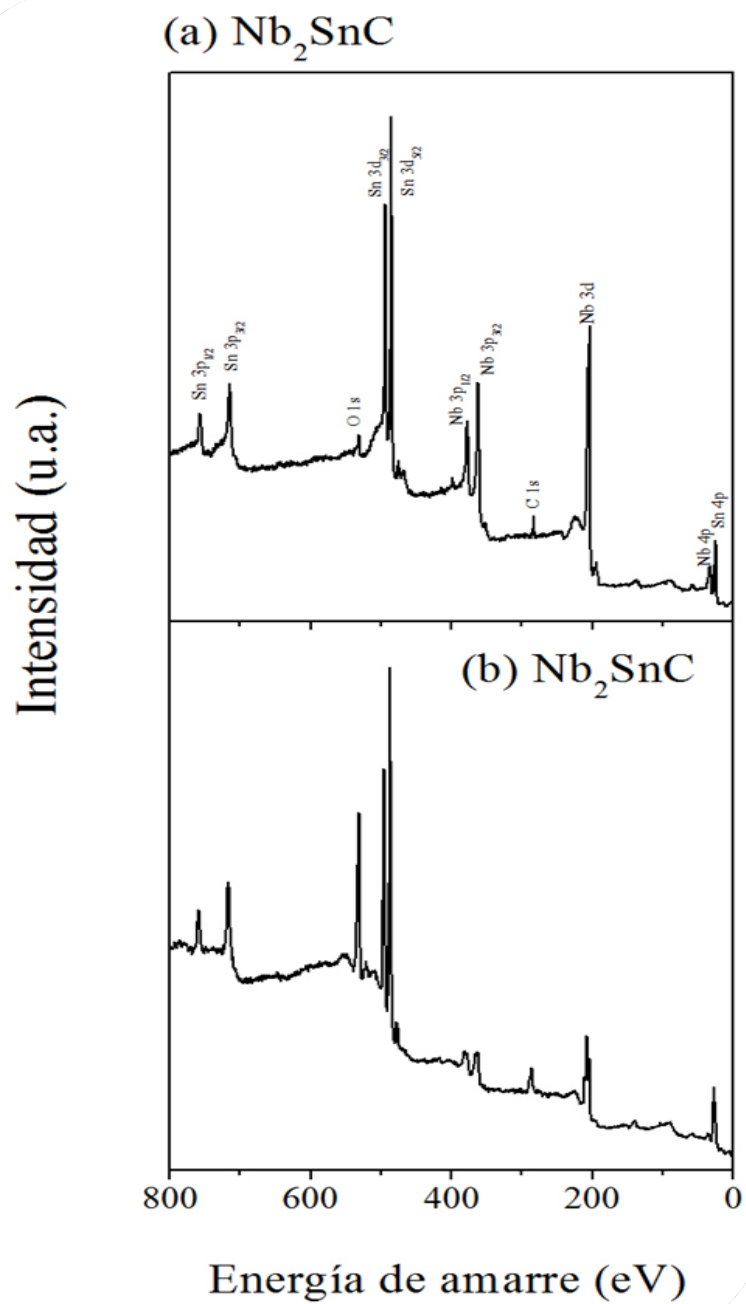
geometría definida. Se observa que el mayor porcentaje superconductor corresponde a la muestra de Nb₂SnC, los valores calculados a 3 K, fueron: Shielding 330% y Meissner 100%.

4.3 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), densidad total de los estados electrónicos (DOS) y densidad parcial de los estados electrónicos (PDOS)

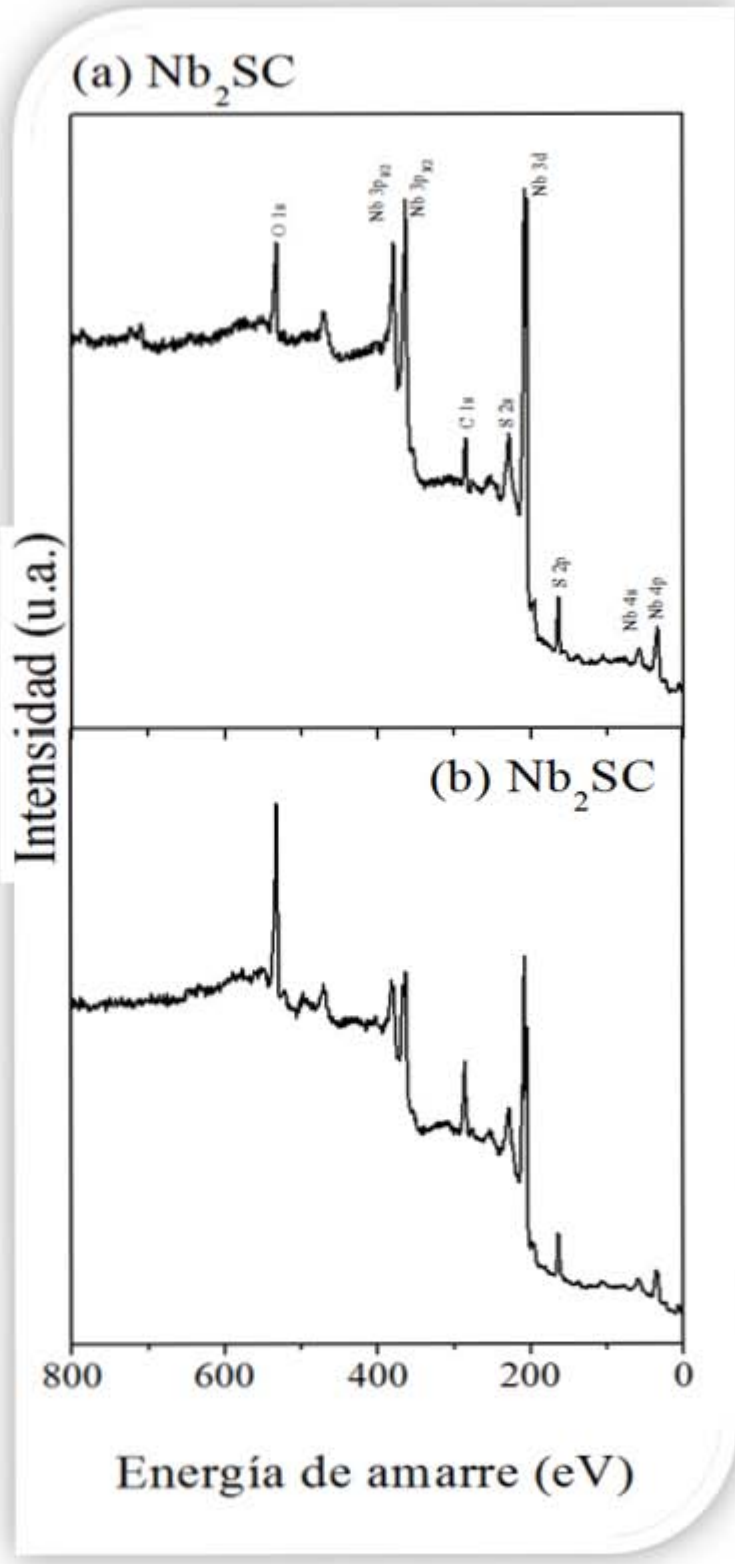
Para entender o explicar la presencia de superconductividad en nuestros compuestos de la fase Nb₂AC, se hizo un estudio por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (siglas en inglés XPS), en particular se estudian las propiedades electrónicas a través de la identificación de los orbitales químicos, por medio de su energía de amarre (binding energy siglas en inglés BE) y la banda de valencia.

La calibración de energía de enlace en XPS fue referenciada a la plata con el orbital Ag 3d_{5/2} con BE= 362.20 eV con resolución de 1.00 eV, y el orbital C 1s con BE= 284.80 eV. El análisis de deconvolución de los espectros obtenidos fue mediante el programa SDP v 4.1. Para la deconvolución, la incertidumbre asociada es de 5%.

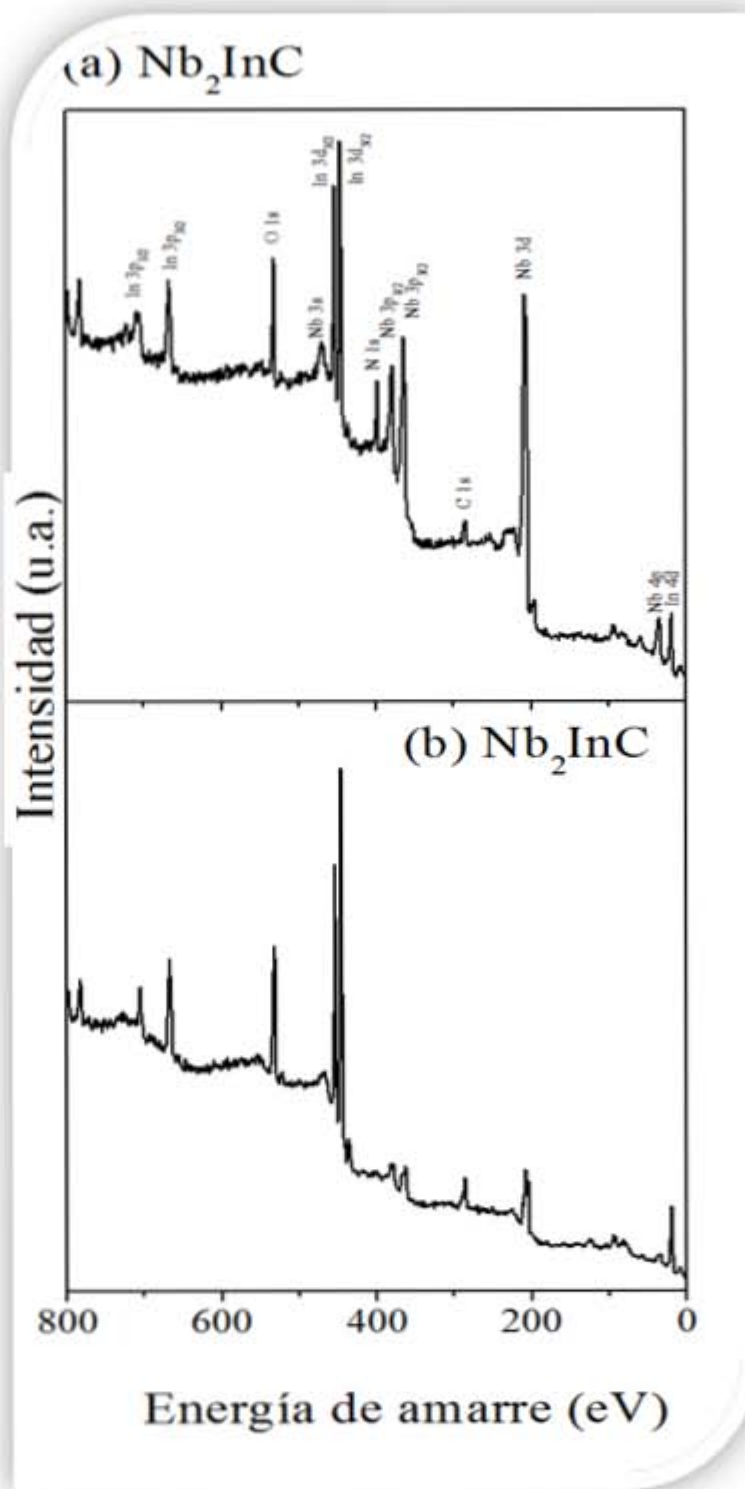
La figura 4.5 muestra los espectros XPS antes (a) y después (b) de erosionar con iones de argón la superficie de las pastillas de las muestras policristalinas de Nb₂SnC, Nb₂SC y Nb₂InC. Se observa que la superficie de las muestras antes de erosionarlas exhiben contribuciones de oxígeno (O 1s energía de amarre = 531.00 eV) relacionado con la presencia de óxidos de niobio (Nb₂O₅ y NbO₂), de estaño (SnO₂) y de indio (InO₂). Después de la erosión con argón, las intensidades de los orbitales Nb 3d, C 1s, Sn 3d y S 2p se incrementan y la de O 1s disminuye. La figura 4.6 muestra el efecto de la erosión de argón Ar⁺ sobre los espectros de alta resolución de XPS de los orbitales a) Nb 3d y b) Sn 3d, para la muestra de Nb₂SnC. Después de 120 minutos de erosión, las contribuciones de



a)



b)



c)

Figura 4.5 Espectros de XPS antes (b) y después (a) de erosionar la superficie de las pastillas de las muestras policristalinas de Nb_2SnC , Nb_2SC Nb_2InC con iones de argón.

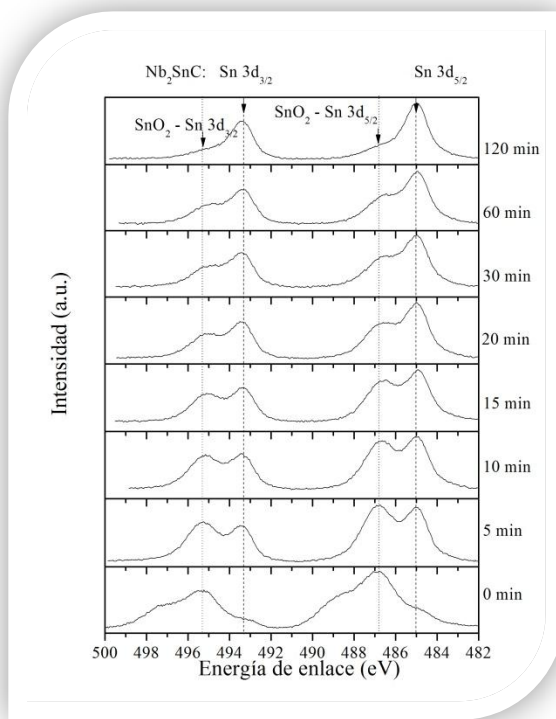
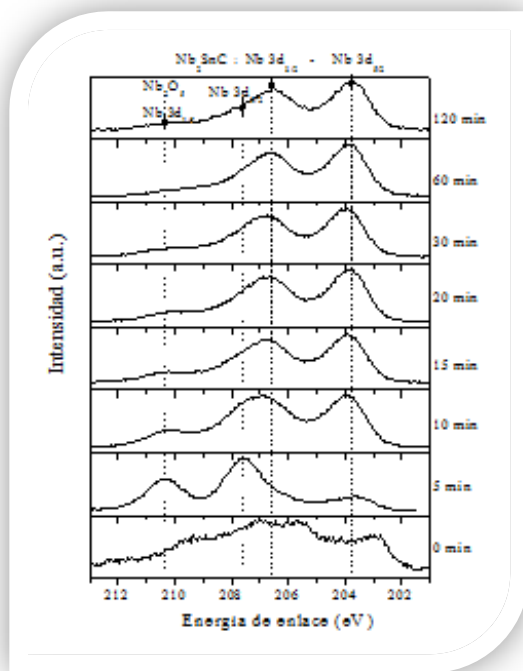


Figura 4.6 Efecto de la erosión de argón Ar⁺ sobre los espectros de alta resolución de XPS de las regiones a) Nb 3d y b) Sn 3d, para el compuesto Nb₂SnC.

los orbitales Nb $3d$ del Nb_2O_5 , NbO_2 y Sn $3d$ del SnO_2 se eliminan parcialmente y no se observan más cambios en la posición de los estados Nb $3d$ y Sn $3d$, asociados a Nb_2SnC , sugiriendo que la estequiometría de la muestra permanece estable. En las muestras de Nb_2SC y Nb_2InC se observan resultados similares.

Debido a que las muestras Nb_2SnC , Nb_2SC y Nb_2InC tienen Nb y C en común; entonces comparamos inicialmente los espectros XPS de los orbitales Nb $3d_{5/2}$ y C $1s$. Las figuras 4.7 a, 4.7 b y 4.7 c muestran la deconvolución de los espectros XPS de los orbitales Nb $3d$ de las muestras Nb_2SnC , Nb_2SC y Nb_2InC , respectivamente.

En el proceso de deconvolución, se ubicaron los valores de la energía de enlace de los orbitales Nb $3d_{5/2}$ para el Nb_2O_5 en 207.50 eV [9] y para el NbO_2 en 206.10 eV [9]. Del ajuste, se observa en los espectros 4.7 a, 4.7 b y 4.7 c, el pico de más intensidad y mayor energía, es la contribución del Nb $3d_{5/2}$, que se localiza a 203.46, 203.89 y 204.17 eV, asociados a las muestras Nb_2SnC , Nb_2SC y Nb_2InC , respectivamente. Valores similares a estas energías se han reportado en los nitruros de niobio, diseleniuros de niobio y boruros de niobio para el orbital Nb $3d_{5/2}$ [9, 10, 11]. Por otra parte, se observa que los orbitales Nb $3d$ del Nb_2O_5 y del NbO_2 contribuyen poco a la región Nb $3d$ de las muestras Nb_2AC ; es decir, la intensidad de los orbitales Nb $3d$ asociados a los óxidos de niobio es pequeña en nuestras muestras.

Las figuras 4.7 d, 4.7 e y 4.7 f, muestran la deconvolución de los espectros XPS de los orbitales C $1s$, de las muestras Nb_2SnC , Nb_2SC y Nb_2InC . Los orbitales de C $1s$ asociados con las muestras de Nb_2SnC , Nb_2SC y Nb_2InC fueron localizados a 282.88, 283.12 y 282.5 eV, respectivamente. Estos valores son similares a los que se localizan dentro del intervalo de energía de amarre de los carburos de metales de transición binarios

[12] y borocarburos RNi_2B_2C ($R = Y$ y La) [13]. En adición, en las mismas figuras se identifica un pico localizado a 284.80 eV, que puede estar asociado con el carbono sin reaccionar.

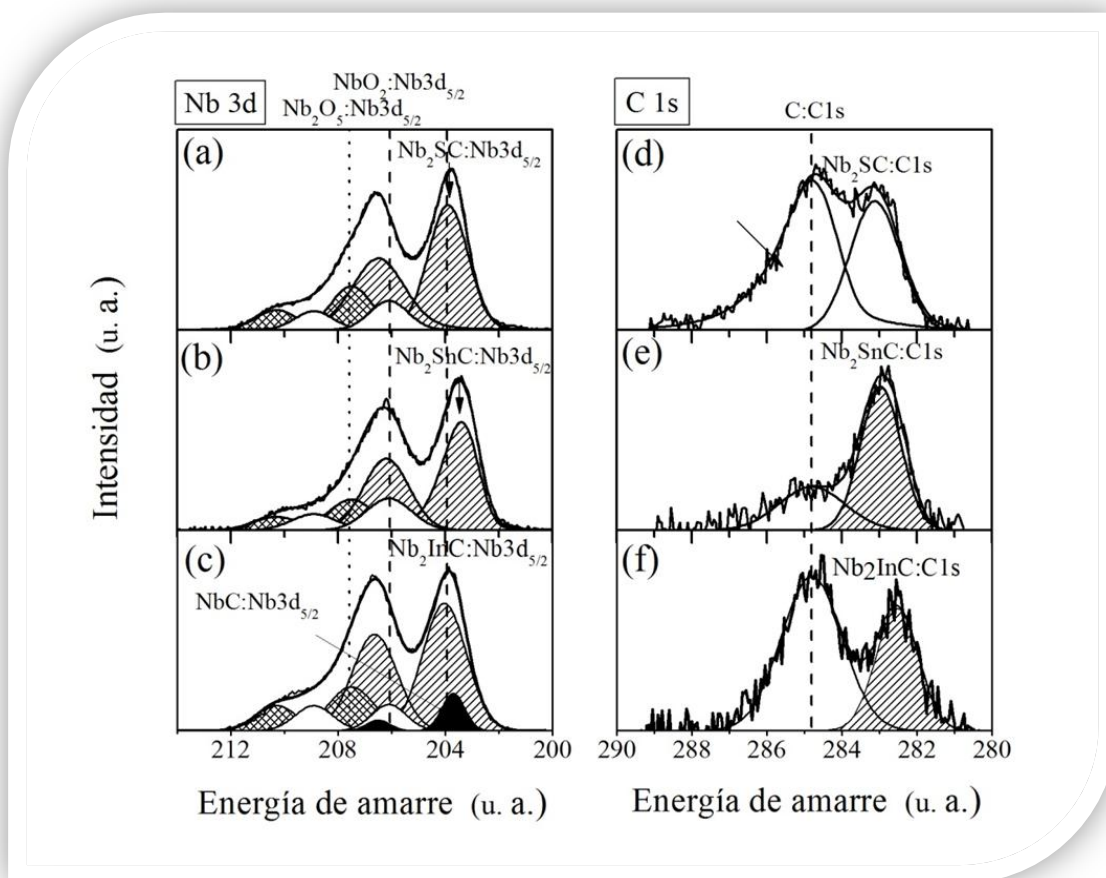


Figura 4.7. Espectros de deconvolución en las regiones Nb 3d a), b) y c) y C 1s d), e) y f) de las muestras policristalinas de Nb_2SC , Nb_2SnC Nb_2InC .

Para terminar, la figura 4.8 muestra las deconvoluciones de los espectros XPS de los orbitales Sn 3d, In 3d y S 2p. En el espectro XPS del orbital Sn 3d ($Sn 3d_{5/2}$) el ajuste es bien definido por dos contribuciones; la primera se localiza a 484.909 eV que es asociada a

Nb_2SnC y la segunda a 486.60 eV que corresponde a SnO_2 [14]. Por otra parte, el orbital S $2p$ ($S 2p_{3/2}$) se ajustó por dos contribuciones, una que se localiza a 161.59 eV y la otra a 163.90 eV; la primera está asociada al Nb_2SnC y la segunda al S, sin reaccionar.

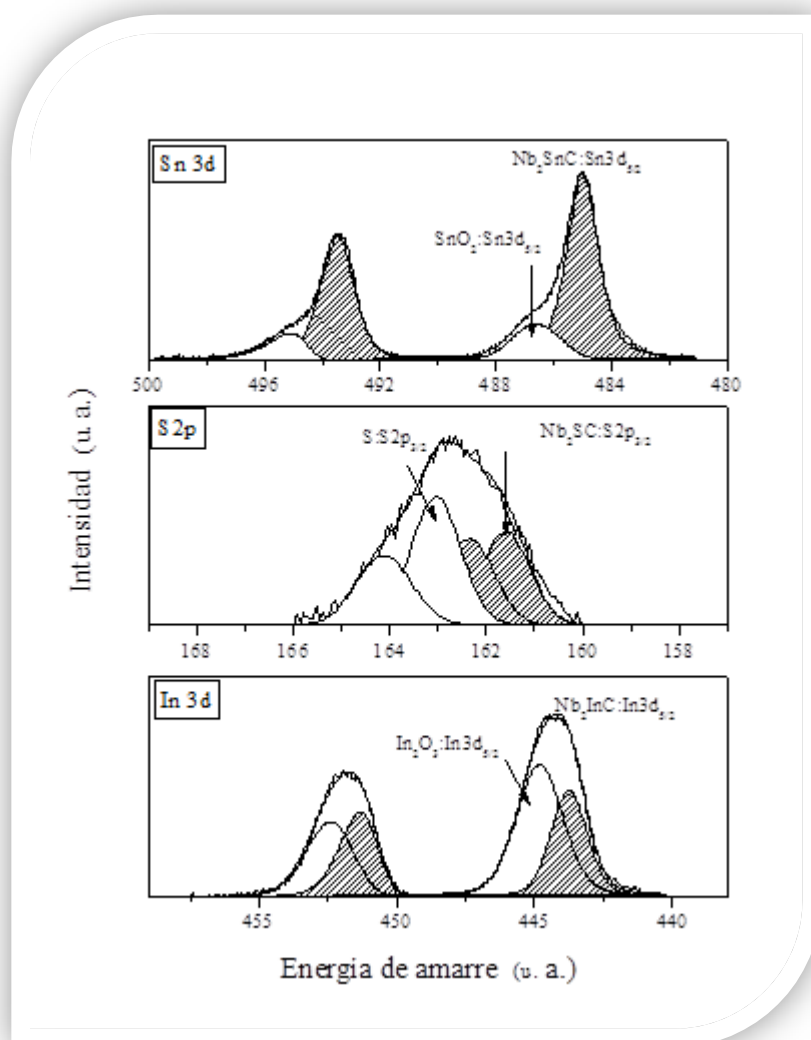


Figura 4.8 Deconvolución de los espectros XPS en las regiones $\text{Sn } 3d$, $S 2p$ y $\text{In } 3d$ de las muestras policristalinas de Nb_2SnC , $\text{Nb}_2\text{SnC}/\text{Nb}_2\text{InC}$.

Mientras que el orbital de In 3d (In 3d_{5/2}) se ajusta por dos contribuciones, la primera que se localiza a 443.7 y la segunda a 444.8 eV. La primera es asociada al Nb₂InC y la segunda al In₂O₃ [15].

Es importante señalar que los corrimientos químicos en la energía de amarre (E_B), a menudo se utilizan para estudiar la redistribución electrónica o transferencia de carga en compuestos y aleaciones. Los corrimientos químicos se definen como:

$$\Delta E_B = E_{B\text{muestra}} - E_{B\text{elemento puro}} \quad (4.3.1)$$

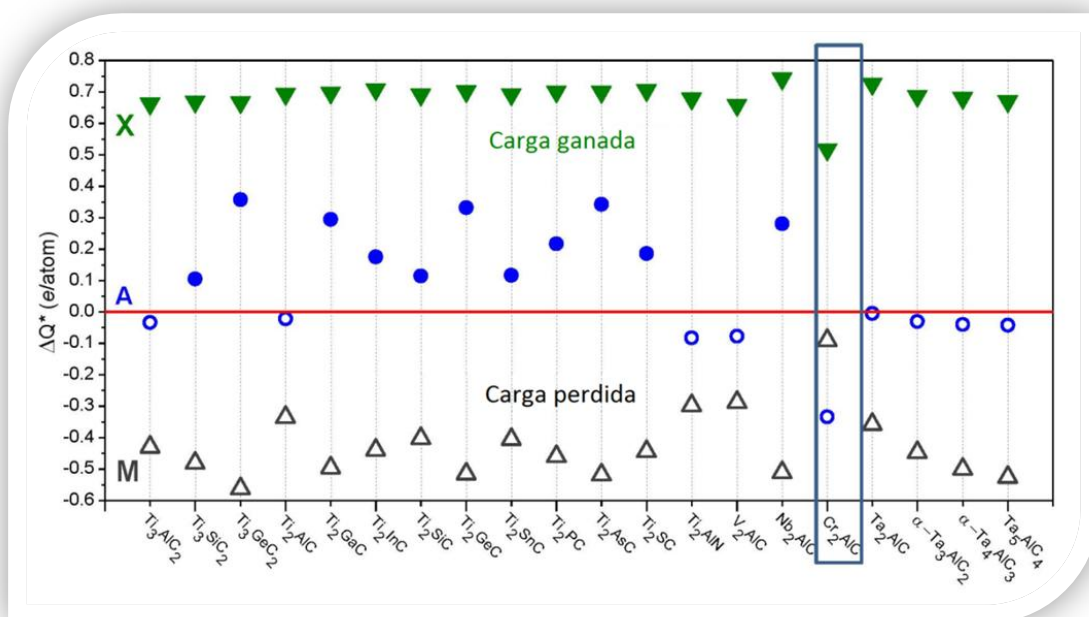


Figura 4.9. Transferencia de carga entre los elementos que componen las fases MAX (los símbolos huecos representan los valores negativos). Se observa que los átomos M pierden carga, los átomos X ganan carga y los átomos A pueden perder o ganar carga (solo Ti₂InC, Nb₂InC y Cr₂AlC se ha observado superconductividad).

En una interpretación convencional de XPS, la regla general es que la E_B del átomo central se incrementa a medida que la electronegatividad de los átomos enlazados se incrementa [16]; por ejemplo, ya que el carbono (2.55) es más electronegativo que el niobio (1.6),

según la tabla de electronegatividad de Pauling [17], se espera que los estados del carbono C 1s se desplacen hacia energías de amarre menores, lo cual sucede como se puede observar en la figura 4.9.

La Tabla 4.3 muestra las energías de amarre de los estados Nb $3d_{5/2}$, Sn $3d_{5/2}$, S $2p_{3/2}$, In $3d_{5/2}$ y C 1s, de las muestras de referencia con Nb, Sn, S, In y C, así como los corrimientos químicos de los respectivos elementos. En dicha tabla se observa que los corrimientos químicos positivos (ΔE_B valor positivo) se presentan en los orbitales Nb $3d_{5/2}$, mientras que los negativos en los orbitales C 1s. En la literatura se reporta que los corrimientos químicos positivos y negativos son característicos de los carburos basados en metales de transición [18].

De los datos de la Tabla 4.3, puede observarse que la regla general que se basa en la electronegatividad puede explicar el corrimiento químico positivo de los estados Nb $3d_{5/2}$ y el corrimiento negativo de los estados C 1s de este trabajo. Para confirmar que existe un proceso de transferencia de carga en la fase M_2AX , se calculó la dirección de transferencia de carga entre capas de átomos que conforman su estructura cristalina. Esta dirección se determina a partir del cálculo de la carga efectiva Q^* . La figura 4.9 muestra la transferencia de carga $\Delta Q = Q^* - Q_0$, donde Q_0 es el carga del átomo neutro. Esta figura muestra que los átomos metálicos M siempre pierden carga y los átomos de C o N siempre ganan carga (más negativo). Para los átomos de A, la mayoría de ellos también ganan carga, pero algunos átomos de A, pierden una cantidad pequeña; una excepción es el Cr_2AlC , donde los átomos de Al pierden casi 0.31 electrones con una gran ganancia de -0.51 electrones por C y una pérdida de carga de 0.10 electrones por átomo de Cr. Esto contrasta con el Nb_2AlC donde los átomos de Nb pierden 0.51 electrones y los átomos de C y Al ganan 0.74 y 0.28

electrones, respectivamente. Así, desde el punto de vista de transferencia de carga, el Cr_2AlC es un compuesto atípico y en menor medida lo es el Nb_2AlC . También se observa una tendencia en la serie Ta-Al-C. Conforme la relación estequiométrica de Ta respecto a C disminuye o n aumenta ($\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ con $n = 1, 2$ y 3), hay más átomos de C por Ta, tal que en el límite cuando n tiende a infinito, el grado de transferencia de electrones se acerca al del TaC [19].

Tabla 4.3 Posición de los orbitales atómicos (en eV) de los orbitales atómicos para los espectros de XPS de alta resolución y sus corrimientos químicos.

Muestra	Nb3d _{5/2} (+0.05)	ΔNb 3d _{5/2}	Sn3d _{5/2} (+0.05)	ΔSn3d _{5/2}	S 2p _{3/2} (+0.05)	ΔS2p	In 3d _{5/2} (+0.05)	ΔIn3d _{5/2}	C 1s (+0.05)	C1s
Nb₂SnC	203.46	1.06	484.99	0.09	-	-			282.88	-1.92
Nb₂SC	203.89	1.49	-	-	161.59	-2.31			283.12	-1.68
Nb₂InC	204.03	1.63					443.76	0.16	282.5	-2.28
Nb₂O₅	207.50	-	-	-	-	-			-	
NbO₂	206.10	-	-	-	-	-			-	
SnO₂	-	-	486.60	-	-	-			-	
In₂O₃		-	-	-	-	-	444.80		-	
Nb	202.40	-	-	-	-	-			-	
Sn	-	-	484.90	-	-	-			-	
S	-		-		163.90					
In		-	-	-		-	443.60			
C	-	-	-	-	-	-			284.80	

Utilizando el código CASTEP se calculó la dirección de transferencia de carga ΔQ para el sistema Nb_2AC y el NbC ; dichos resultados se muestran en la figura 4.10. Como comparación, se calculó la correspondiente transferencia de carga ΔQ asociada al Cr_2AlC , y se observa, que estos resultados reproducen esencialmente los reportados por Ching et al. [19]. De estos resultados tenemos que los átomos de Nb siempre pierden carga (valores positivos) y los átomos de carbono ganan carga (valores negativos). En el Nb_2SnC , el Nb pierde al menos 0.31 electrones con una ganancia importante de -0.70 electrones por C y una pérdida pequeña de carga por Sn de 0.08 electrones. Esto difiere con lo observado en el Nb_2SC , donde el Nb pierde 0.46 electrones y el C y el S ganan -0.70 y -0.23 electrones, respectivamente. En el caso de Nb_2InC , se observa que gana -0.67 electrones por C, y pierde 0.22 y 0.23 electrones por átomos de Nb e In. Por lo tanto, desde el punto de vista de transferencia de carga, el Nb_2SnC es el compuesto en donde hay una mayor transferencia de carga del Nb al C; posteriormente el Nb_2InC y por último el Nb_2SC . Como comparación se observa que en el NbC , el carbono presenta una ganancia de -0.81 electrones, lo cual sugiere que la transferencia de carga es mucho más grande en este compuesto, que en los de la fase Nb_2AC . En el caso de que el valor de ΔQ para un par de elementos sea del mismo signo, se considera que no hay transferencia de carga.

Cálculos de primeros principios sobre las propiedades electrónicas del compuesto Nb_2SnC sugieren que hay transferencia de electrones, desde los sitios del niobio a los sitios del carbono [20]. Esta observación se ve confirmada por los resultados obtenidos por Barsoum et al., a través de estudios de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, en el Nb_2AsC [21]; la energía de amarre del C 1s es inferior a la del carbono puro y la del Nb

$3d_{5/2}$ es superior a la del niobio metálico; en este caso, Barsoum et al., proponen que alguna transferencia de carga se produce de los átomos del niobio a los átomos de carbono.

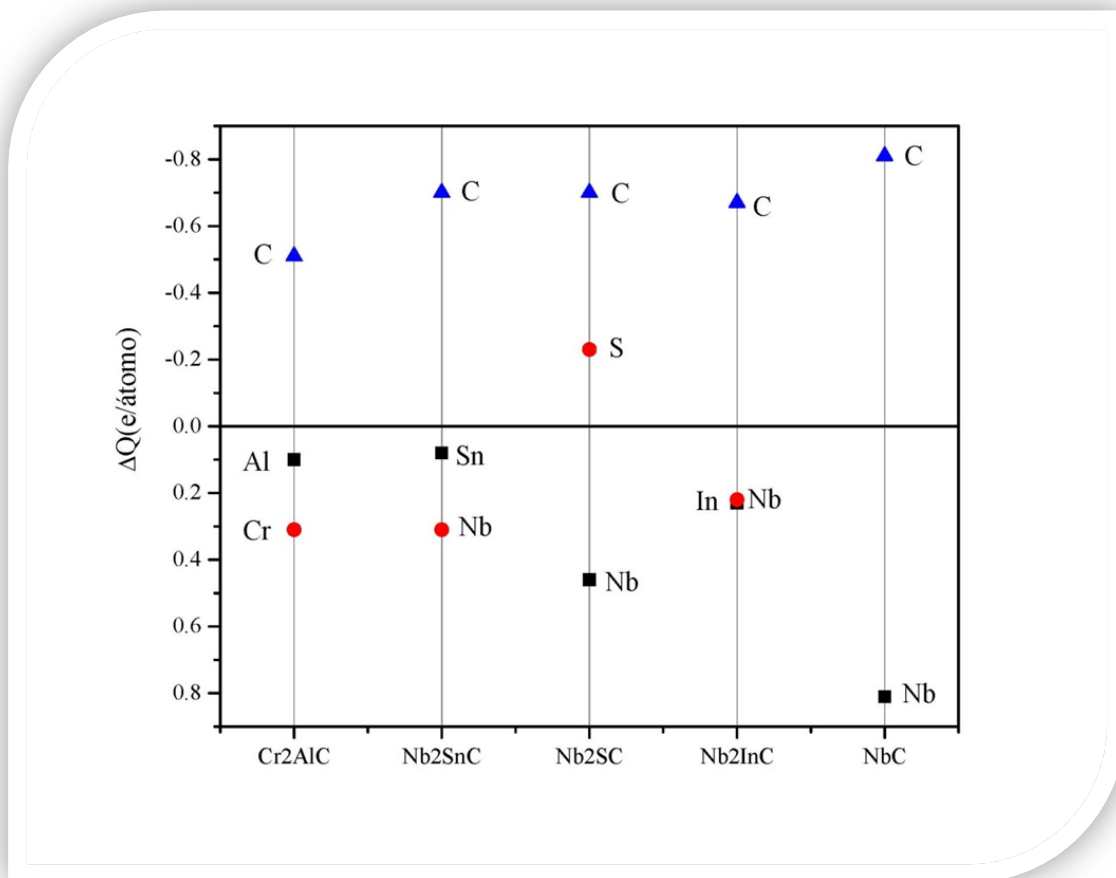


Figura 4.10. Transferencia de carga entre los elementos que componen los compuestos Nb_2AC ($A = Sn, S$ e In).

Con el fin de comparar la estructura electrónica del Nb_2AC ($A = Sn, S, In$), se estudiaron los espectros de banda de valencia por XPS, que se muestran en la figura 4.11. Con el fin de dar una mejor interpretación de los datos de espectroscopia, los espectros de banda de valencia por XPS son comparados con las correspondientes densidades de estados electrónicos (DOS) asociadas a los compuestos Nb_2SnC , Nb_2SC y Nb_2InC , calculadas

teóricamente [20]. Una buena correspondencia entre la teoría y el experimento puede obtenerse si se desplaza ligeramente la banda de valencia a una energía más baja (~ 2 eV), como se ha hecho para los superconductores de alta temperatura [21].

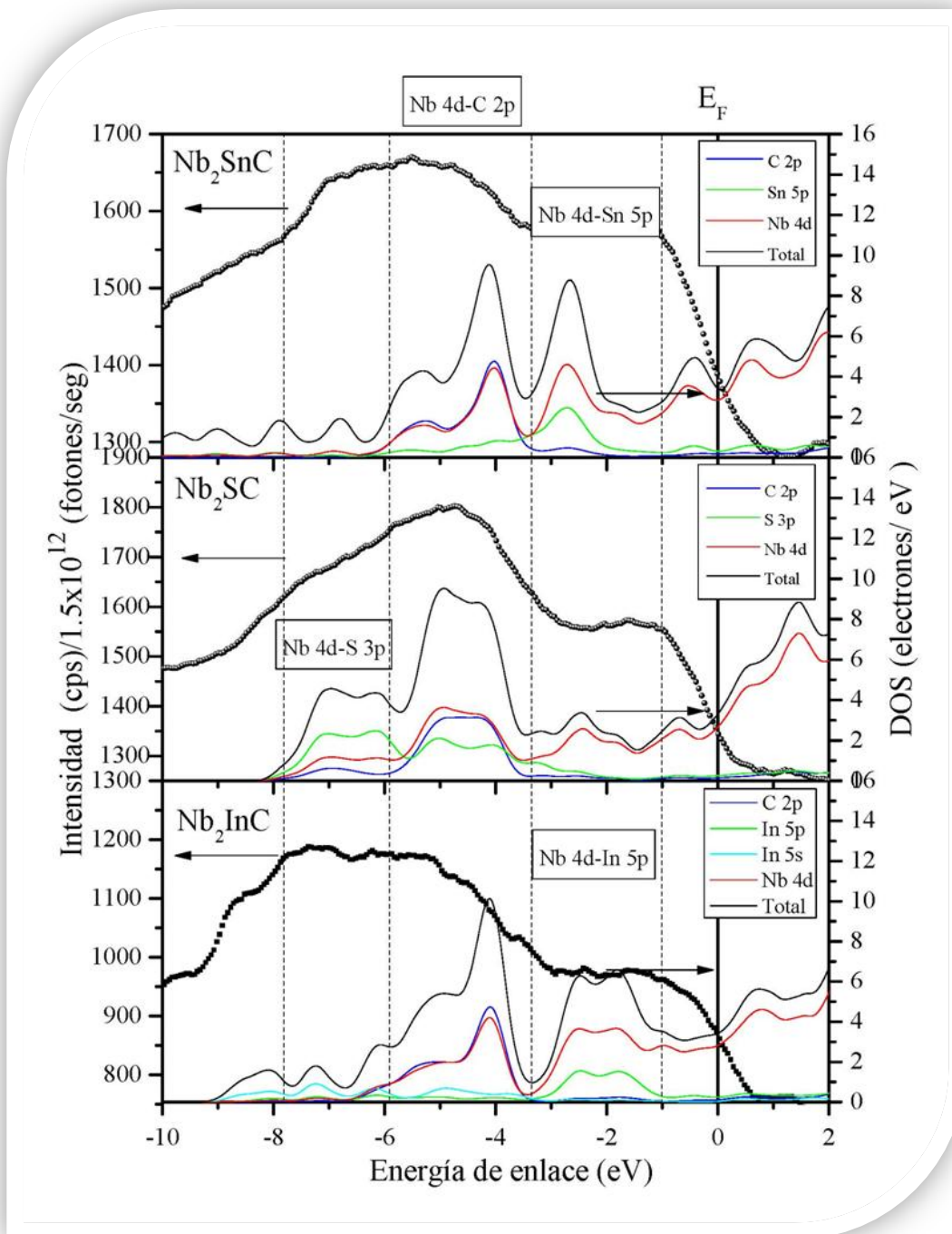


Figura 4.11. Comparación de la densidad de estados electrónicos total y parcial de los compuestos Nb_2SnC , Nb_2SC y Nb_2InC con la banda de valencia obtenida por XPS.

La teoría de bandas es aplicable para la descripción de la estructura electrónica, sin embargo, a fin de obtener una coincidencia entre los espectros teóricos y experimentales es necesario tener en cuenta la correlación interatómica, durante la construcción de un potencial, efectivo dentro de esta teoría [23].

Las contribuciones que se observan están localizadas de -6.0 a -2.0 eV, de -8.0 a -2.0 eV y de -7.0 a -3.0 eV, a los estados del C $2p$ del Nb_2SnC , del Nb_2SC y del Nb_2InC respectivamente. Se observa (ver figura 4.11) que los estados C $2p$ de -6.0 a 0.0 eV tienen la misma forma que los estados $4d$ del niobio en el sistema Nb_2AC . Esto es un indicativo de una hibridación entre los estados Nb $4d$ y C $2p$ y una interacción covalente. En el intervalo de energía de -6,0 a 0.0 eV, de -8.0 a -2.0 eV y de -4.0 a -1.0 eV, los estados Sn $5p$, S $3p$ y In $5p$ interactúan principalmente con los estados de niobio $4d$. Ya que los estados híbridos Sn $5p$ -Nb $4d$ están localizados a energías de amarre más bajas que los estados híbridos S $3p$ -Nb $4d$, se puede sugerir que el enlace de los estados Nb $4d$ -S $3p$ es más fuerte que el del Nb $4d$ -Sn $5p$ y el del Nb $4d$ -In $5p$. Sin embargo, comparando con el enlace de los estados híbridos C $2p$ -Nb $4d$, se sugiere que el de los estados de Nb $4d$ - C $2p$ es más fuerte que el de los estados Nb $4d$ -S $3p$, los del Nb $4d$ -Sn $5p$ y los del Nb $4d$ -In $5p$. Esta hibridación de los estados C $2p$ -Nb $4d$, estabiliza la estructura del Nb_2SnC , del Nb_2InC y del Nb_2SC , es una característica principal en el sistema Nb_2AC [22].

La diferencia experimental entre los espectros de XPS y el espectro teórico de DOS de los compuestos Nb_2SnC y Nb_2InC con respecto al del Nb_2SC , es evidente dada la influencia de los estados p de los átomos Sn, S e In en la estructura electrónica de cada

compuesto. Tenemos así que, la diferente electronegatividad de Sn, S e In afectan tanto al espectro de la banda de valencia de XPS, así como al espectro teórico DOS.

A pesar de que las medidas de XPS se realizaron en muestras policristalinas, los resultados son representativos del comportamiento electrónico. Por ejemplo, estudios XPS en superconductores han demostrado que la banda de valencia y los espectros XPS de alta resolución, obtenidos de las superficies de un monocristal, concuerdan con los espectros para muestras policristalinas [24, 21].

Para determinar de qué manera afectan las impurezas observadas, a través de estudios de difracción de rayos X, se mide la banda de valencia del sistema Nb_2AC ($A = Sn, S$ y In), en la figura 4.12 se muestra la comparación de la respectiva banda de valencia medida por XPS del sistema Nb_2AC , con la DOS de las respectivas impurezas, que se observaron por difracción de rayos X. En la figura 4.12 se puede observar que en los compuestos Nb_2SnC , Nb_2SC y Nb_2InC , la presencia de impurezas de Sn, In y NbC no contribuyen de manera significativa con respecto al NbO en el nivel de Fermi ($N(E_F = 0)$). Por otra parte, en los resultados de difracción de rayos X, se muestra que las impurezas anteriores, están presentes en un porcentaje bajo (del 4% con excepción del NbC que es de 11%). Por lo tanto, podemos asegurar que estas impurezas no afectan, de una manera dramática, la banda de valencia de nuestros compuestos estudiados.

En el marco de la teoría BCS, es bien sabido que, el valor de la T_c es proporcional a $\exp(-1/N(E_F)V)$, donde $N(E_F)$ es la densidad de estados al nivel de Fermi y V es la interacción del par de Cooper [25]. Por otra parte, se han reportado estudios de la estructura electrónica del sistema Nb_2AC , en donde se obtiene la densidad de estados al nivel de

Fermi, tal densidad de estados es para el Nb_2SnC de 3,82 estados/eV [26], para el Nb_2SC es de 3.54 estados/eV [24] y para el Nb_2InC es de 3.62 estados/eV [26].

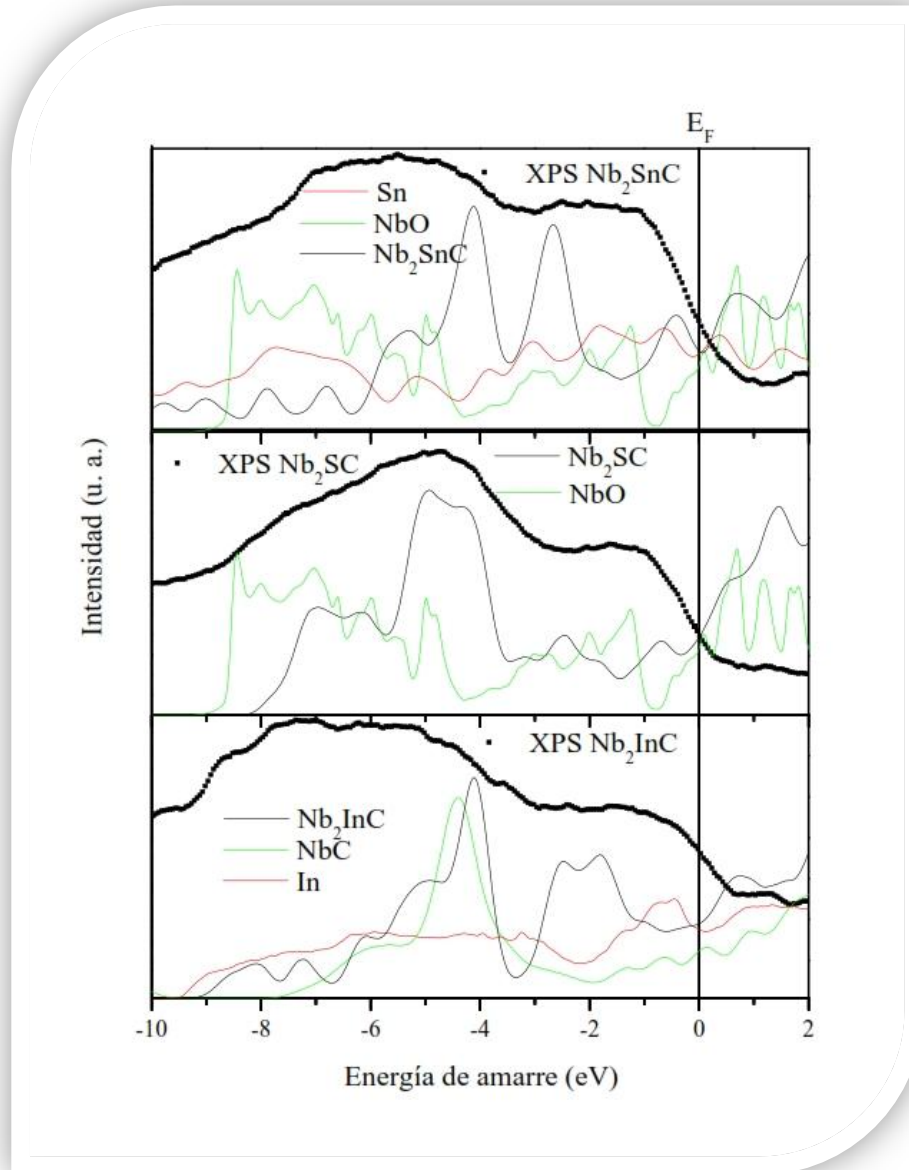


Figura 4.12 Comparación de banda de valencia medida por XPS con las DOS de las impurezas observadas por difracción de rayos X.

Entonces, en el marco de la teoría BCS, se propone, que el valor de la T_c disminuirá en el siguiente orden: Nb_2SnC , Nb_2InC y Nb_2SC . Los resultados experimentales de la medida de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, muestran el comportamiento propuesto, es decir la T_c disminuye en el orden siguiente: Nb_2SnC , Nb_2InC y Nb_2SC . Por lo tanto, podemos afirmar que existe una relación entre T_c y $N(E_F)$, en el sistema Nb_2AC .

Comparando ahora los datos experimentales de la banda de valencia, obtenida por XPS, a $E_F = 0$ eV entre -0.4 eV y 0.4 eV (ver figura 4.13), se observa claramente, que la relación entre T_c y $N(E_F=0)$ no se cumple, a excepción del compuesto Nb_2SnC .

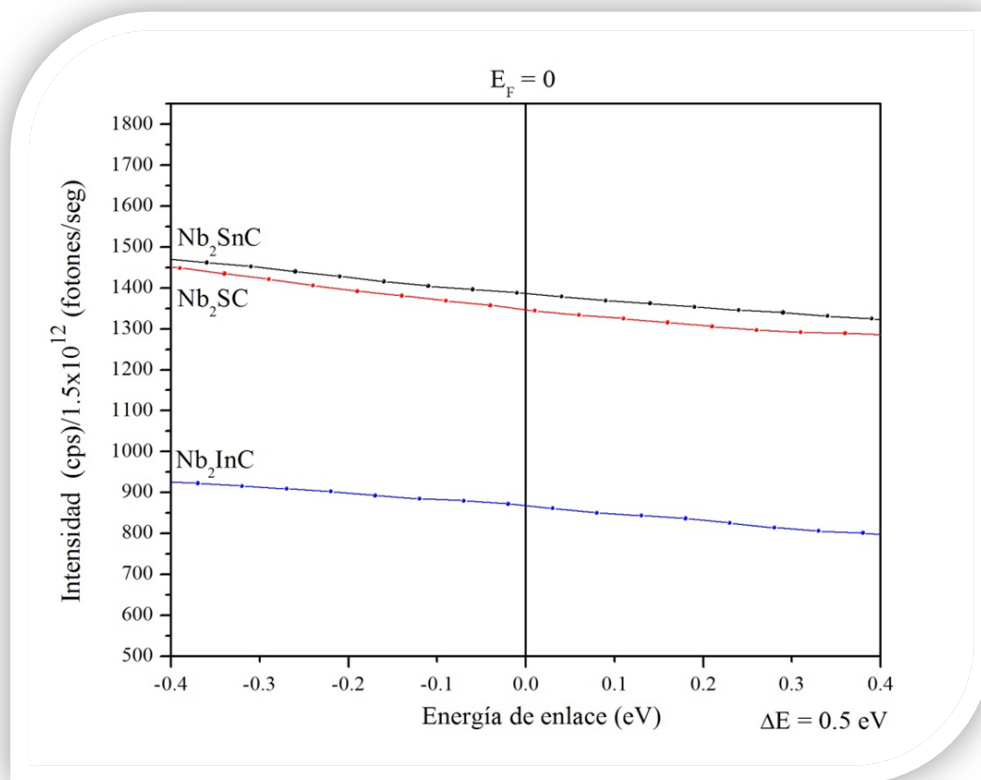


Figura 4.13 Banda de valencia obtenida por XPS para los compuestos Nb_2SnC , Nb_2SC y Nb_2InC , en el intervalo de -0.4 a 0.4 eV.

Por último, comparando nuestros resultados con el NbC tenemos que:

- 1) Un corrimiento químico positivo de 1.4 eV en la región de Nb 3d, muy similar a los observados en el sistema Nb₂AC, con A = Sn, S e In, ver figura 4.14.
- 2) En la región C 1s, se observa un corrimiento químico negativo de alrededor de -2.23 eV, valor muy por encima de los calculados para A = Sn (-1.9 eV), S (-1.7 eV) e In, ver figura 4.15.
- 3) La banda de valencia del NbC muestra características muy similares a la del sistema Nb₂AC. Se propone que las principales contribuciones a la banda de valencia, provienen de los orbitales C 2p y Nb 4d, ver figura 4.16.
- 4) En el NbC se presenta un mecanismo de transferencia de carga, basado sólo en efectos del desplazamiento químico.

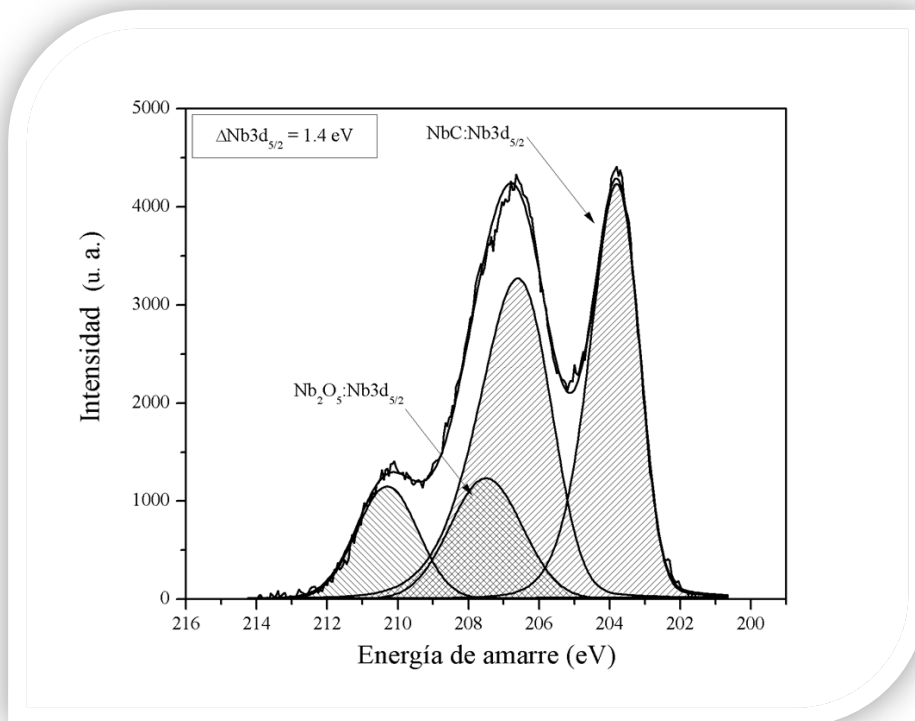


Figura 4.14. Deconvolución del espectro XPS del orbital Nb 3d asociado al NbC

Basándonos en los resultados anteriores, se puede afirmar que existe una correlación entre las propiedades electrónicas de los compuestos de la fase Nb₂AC y el NbC. En ambos casos se presenta el mecanismo de transferencia de carga debido a corrimientos químicos, además, estructuralmente el sistema Nb₂AC presenta conglomerados o arreglos de Nb-C. Más aún, las contribuciones de los orbitales C 2*p* y Nb 4*d* tienen un papel importante a nivel de Fermi.

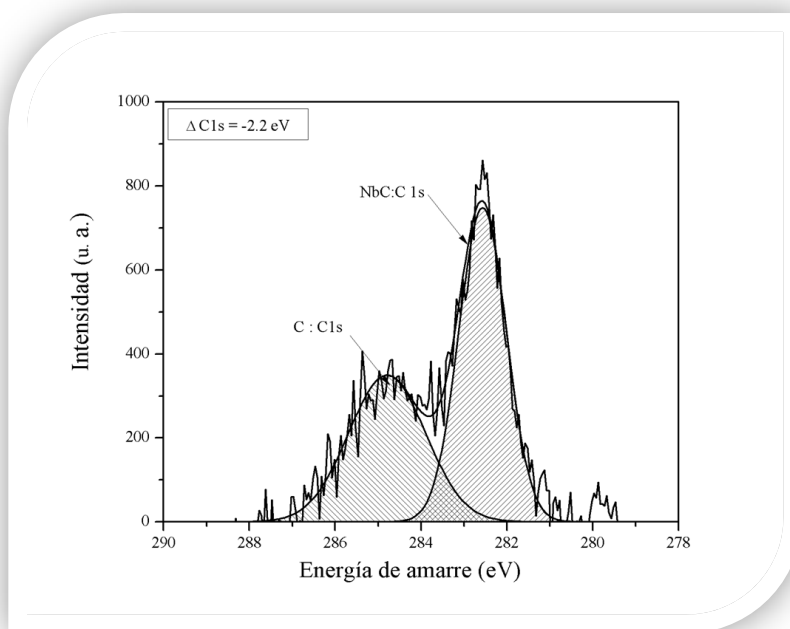


Figura 4.15. Deconvolución del espectro XPS del orbital C 1s asociado al NbC

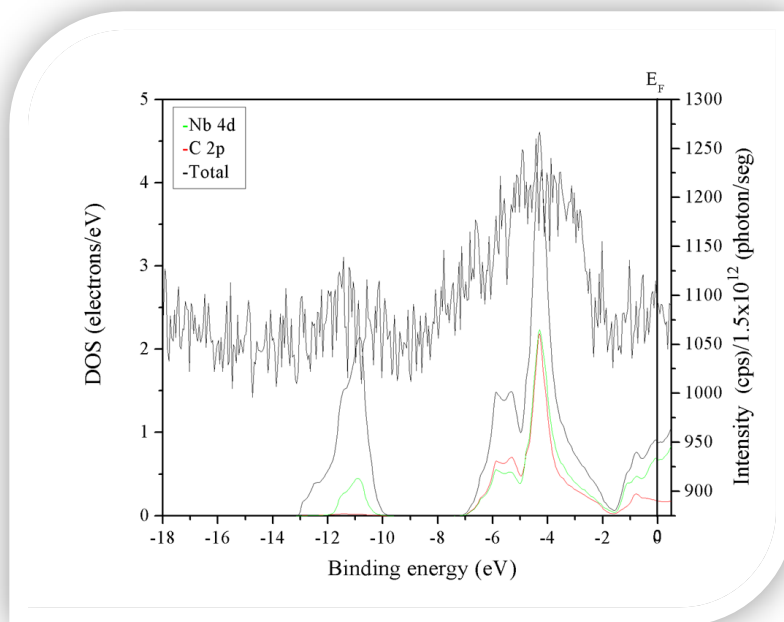


Figura 4.16. Comparación de la densidad de estados electrónicos total y parcial del compuesto NbC con la banda de valencia obtenida por XPS.

4.4 Constantes elásticas, temperatura de Debye y constante de acoplamiento electrón-fonón

Utilizando el código CASTEP fueron calculadas las propiedades elásticas y electrónicas del sistema Nb₂AC (A = Sn, S e In). Para calcular la densidad de estados electrónicos (DOS), inicialmente, la estructura cristalina se optimizó (parámetros de red y la posición z_m del átomo de niobio), con un pseudopotencial de ondas planas [27, 28]. Para tomar en cuenta el intercambio y la correlación electrónica, se usó la parametrización de Perdew y Wang (GGA-PW91) [29]. El programa CASTEP hace una expansión de la función de onda, basado en ondas planas de los electrones de valencia. Los electrones más ligados al núcleo son tomados en cuenta por medio de su interacción efectiva sobre los electrones de valencia, en forma de potenciales que son agregados a la ecuación de Schrödinger correspondiente (ecuaciones de Kohn-Sham). A estos potenciales, en general, se les conocen como pseudopotenciales. Entre sus ventajas están las de reducir el número de electrones activos, la introducción explícita de la ortogonalización respecto a las capas de valencia y el manejo implícito de orbitales que necesitarían desarrollos de ondas planas muy grandes por ser más localizados. Los pseudopotenciales usados en este trabajo son los generados con el esquema de optimización de Troullier- Martins [30], debido a que con estos pseudopotenciales no se requieren energías de corte muy grandes, obteniéndose gran concordancia con resultados experimentales. En todos nuestros cálculos, la energía de corte para la pseudofunción de onda fue igual a 360 eV (ésta energía depende de los elementos

presentes en el compuesto). Todas las integraciones en el espacio recíproco fueron realizadas usando el esquema de Monkhorst-Pack [31]. Para llevar a cabo la optimización de la geometría, dejamos como parámetros libres los parámetros de red y la posición z_m . Se minimizó la energía con respecto a los grados de libertad tomados en cuenta, a través del cálculo de las fuerzas de Hellmann-Feynman en los átomos y en los componentes del tensor de esfuerzos [32]. Los criterios usados para llegar a una condición de optimización fueron los siguientes: cambio de energía por átomo, 0.000020 eV; desplazamiento cuadrático medio permitido a cada átomo, 0.00010 Å y fuerza cuadrática media (por átomo), 0.050 eV/Å.

Partiendo de los parámetros de red, obtenidos, experimentalmente y la posición z_m obtuvimos los siguientes resultados:

- 1) La estructura cristalina (parámetros de red a y c , así como la posición z_m asociada al átomo de niobio) en el sistema Nb_2AC fue optimizada y los resultados se muestran en la Tabla 4.4. Comparando los valores obtenidos con los parámetros de red medidos experimentalmente, se observa que los valores calculados no son mayores en 1%.

Tabla 4.4. Parámetros cristalográficos del sistema Nb₂AC con A = Sn, S e In.

Compuesto	Nb ₂ SnC	Nb ₂ SC	Nb ₂ InC
a	3.263 (3.01^a; 3.084^b; 3.068^c)	3.307 (3.294^a; 3.312^b; 3.320^c)	3.185 (3.17^a; 3.339^b; 3.344^c)
c	13.906 (13.18^a; 13.16^b; 13.153^c)	11.642 (11.55^a; 11.71^b; 11.79^c)	14.546 (14.37^a; 14.47^b; 14.495^c)
c/a	4.262	3.521	4.533
z_m	0.0821	0.0949	0.0822
V	128.25	110.25	127.79
R(Nb–C)	2.206	1.735	2.1934
R(Nb–Nb)	2.921	2.263	2.017
R(Nb-Sn(S)(In))	2.627	3.504	3.056

a Ref [33], b Ref [34], c Ref [35]

2) Las constantes elásticas C_{ij} en el sistema Nb₂AC son positivas y satisfacen los criterios generalizados de cristales mecánicamente estables [36]: $C_{44} > 0$, $C_{11} > |C_{12}|$ y $(C_{11} + C_{12}) C_{33} > 2 C_{13}^2$ (ver Tabla 4.5). En algunos casos la diferencia es debido a la aproximación que se utiliza, por ejemplo LDA.

Tabla 4.5 Constantes elásticas para los compuestos: Nb₂SnC, Nb₂SC y Nb₂InC en GPa

Compuesto	Nb ₂ SnC	Nb ₂ SC	Nb ₂ InC
C ₁₁	287 (252 ^a ; 341 ^b ; 255 ^c ; 315 ^d)	310 (309 ^a ; 304 ^c)	280 (291 ^a ; 292 ^c)
C ₁₂	92 (96 ^a ; 105 ^b ; 101 ^c ; 99 ^d)	117 (106 ^a ; 117 ^c)	67 (76 ^a ; 77 ^c)
C ₁₃	127 (129 ^a ; 169 ^b ; 120 ^c ; 141 ^d)	154 (159 ^a ; 155 ^c)	90 (108 ^a ; 118 ^c)
C ₃₃	289 (244 ^a ; 320 ^b ; 243 ^c ; 309 ^d)	341 (310 ^a ; 316 ^c)	254 (267 ^a ; 289 ^c)
C ₄₄	100 (99 ^a ; 183 ^b ; 59 ^c ; 124 ^d)	115.8 (118 ^a ; 88 ^c)	116 (102 ^a ; 57 ^c)

a Ref [34], b Ref [37], c Ref [35], d Ref [38]

3) La Tabla 4.6 muestra el módulo de bulto (B), el módulo de corte (G), el módulo de Young (E), el coeficiente de Poisson (ν), la anisotropía de compresión (A_{com}) y de corte (A_{shear}) para el sistema Nb₂AC. En el sistema Nb₂AC, se encuentra que el compuesto Nb₂SC presenta el mayor módulo de bulto (B) (200.1 GPa), mientras que el Nb₂InC tiene el módulo de bulto más pequeño (156.4 GPa); a su vez, los módulos de corte (G) menor y mayor son 93.3 GPa (Nb₂SnC) y 101.1 GPa (Nb₂InC). Así, para los compuestos considerados $B > G$; esto implica que el parámetro que limita la estabilidad mecánica, (condición de equilibrio bajo esfuerzos aplicados) de estos materiales es el módulo de corte. Notamos que la tendencia en el módulo de bulto para el sistema Nb₂AC es: $(Nb_2SC)_B > (Nb_2SnC)_B > (Nb_2InC)_B$. La única explicación de este comportamiento es que las capas de los elementos A son responsables de estos cambios.

4) De acuerdo al criterio de Pugh [27], un material se comporta de una manera dúctil si $G/B < 0.5$, de lo contrario sería frágil. En nuestro caso, $(Nb_2SC)_{G/B} = 0.50 < (Nb_2SnC)_{G/B} = 0,54 < (Nb_2InC)_{G/B} = 0.72$; es decir, de acuerdo a éste indicador los compuestos del sistema Nb_2AC dejan de ser dúctiles y tienden a ser frágiles.

5) Un argumento adicional para monitorear la variación del comportamiento frágil/dúctil del sistema Nb_2AC , es el coeficiente de Poisson (ν). De hecho, para materiales frágiles este valor es pequeño, mientras que para materiales dúctiles es típicamente 0.33 [39]. En nuestro caso, el valor de ν se comporta de la siguiente manera: $(Nb_2SC)_\nu > (Nb_2SnC)_\nu > (Nb_2InC)_\nu$, es decir nuestros valores de ν son menores a 0.3, por lo tanto, desde este punto de vista, tienden a ser frágiles.

6) Los valores de anisotropía elástica muestran el siguiente comportamiento, la anisotropía de compresión: $(Nb_2SC)_{Acomp}(0.52) > (Nb_2SnC)_{Acomp}(0.20) > (Nb_2InC)_{Acomp}(0.08)$; mientras que la anisotropía de corte: $(Nb_2SC)_{Ashear}(0.97) > (Nb_2SnC)_{Ashear} = (Nb_2InC)_{Ashear}(0.67)$. Estos compuestos son isotrópicos en compresión y corte; sin embargo, ésta isotropía de compresión y de corte disminuye de acuerdo a la siguiente tendencia: $S > Sn > In$ (ver Tabla 4.6).

7) Mientras que los valores de anisotropía mecánica a lo largo del eje a se comporta como: $(Nb_2SC)_{Ba}(524.9) > (Nb_2InC)_{Ba}(492.5) > (Nb_2SnC)_{Ba}(475.6)$, se tiene que el comportamiento a lo largo del eje c es: $(Nb_2SC)_{Bc}(823.9) > (Nb_2SnC)_{Bc}(618.1) > (Nb_2InC)_{Bc}(427.9)$. Los datos de la Tabla 4.6 muestran claramente que B_c es siempre mayor que B_a para los compuestos Nb_2SC y Nb_2SnC , lo cual es consistente con la rigidez del eje c . En el caso del Nb_2InC $B_a > B_c$, lo que implica que la rigidez es menor en este compuesto que en los otros dos.

8) En la Tabla 4.7 se observa que la temperatura de Debye se comporta de la siguiente manera: $(\text{Nb}_2\text{SC}) \theta_D > (\text{Nb}_2\text{InC}) \theta_D > (\text{Nb}_2\text{SnC}) \theta_D$; por lo tanto, en el marco de rigidez de Debye podemos ver que el Nb₂SC es más rígido que el Nb₂InC y este que el Nb₂SnC.

9)

Tabla 4.6. Módulo de bulto (B), módulo de corte (G), módulo de Young (E), coeficiente de Poisson (ν), anisotropía de compresión (A_{com}), anisotropía de corte (A_{shear}), anisotropía mecánica a lo largo del eje a (B_a) y anisotropía a lo largo de c (B_c) para el sistema Nb₂AC (en GPa).

Compuesto	Nb ₂ SnC	Nb ₂ SC	Nb ₂ InC
B	171 (171^a)	200 (221^a)	156 (182^a; 292^c)
G	93 (67^a)	100 (87^a)	101 (80^a; 77^c)
B/G	1.83	1.99	1.54
E	237 (177^a; 209^b; 189^c; 277^d)	256 (235^a; 258^b)	250 (209^a; 247^b)
ν	0.271 (0.327^a; 0.262^c; 0.250^d)	0.285	0.234 (0.310^a)
A_B	0.200	0.517	0.08
A_G	0.678 (0.77^a)	0.975 (0.94^a)	0.67
B_a	475.6	524.9	492.5
B_c	618.1	823.9	427.9

a Ref [34], b Ref [37], c Ref [35], d Ref [38]

Tabla 4.7 Temperatura de Debye (θ_D (K)), velocidad del sonido (ν_m (m/s)) y constante de acoplamiento electrón fonón (λ).

Compuesto	Nb ₂ SnC	Nb ₂ SC	Nb ₂ InC
ν_m	3570 (3883^a)	4048 (3880^e)	3774
θ_D	422 (469^a; 480^b; 380^c; 324^d)	503 (480^e)	443 (154^g)
λ	0.661(0.59^f)	0.557(0.49^f)	0.629(0.8–1.2^g)

a Ref [38], b Ref [37], c Ref [40], d Ref [33], e Ref [38] Se calculó usando los valores de esta referencia., f Ref [36], g Ref [41]

Por otra parte, en la Tabla 4.7 se observa una gran diferencia entre los valores de la temperatura de Debye θ_D obtenidos a partir de mediciones de calor específico (para el Nb₂SnC: 380 K, para el Nb₂SC: 324 K y para el Nb₂InC: 154 K y los calculados a través de las propiedades elásticas (para el Nb₂SnC: 422 K, para el Nb₂SC: 503 K y para el Nb₂InC : 443 K), la razón es que, mientras los cálculos se hacen a T = 0 K, los valores obtenidos por medidas de calor específico dependen del intervalo de temperatura en donde fueron determinados. Comparando con otros valores de θ_D , obtenidos a través de cálculos, se observa que estos valores son comparables con los reportados por otros autores [37, 40, 33, 38, 41].

A partir de nuestras mediciones de χ vs T, observamos que el valor de la T_c se comporta como: (Nb₂SnC)T_c > (Nb₂InC)T_c > (Nb₂SC)T_c; mientras que la θ_D calculada como: (Nb₂SC) θ_D > (Nb₂InC) θ_D > (Nb₂SnC) θ_D ; es decir a un valor máximo de T_c le corresponde un valor mínimo de θ_D . Este comportamiento no es justificado por la Teoría BCS, ya que esta se basa en un la proporcionalidad de θ_D con la T_c; sin embargo, existen otras variables que podrían influir sobre la T_c. Es de destacar que la T_c puede ser modificada por la constante de acoplamiento electrón-fonón (λ_{e-f}) y por la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi N(E_F).

Estudios de calor específico [41] muestran que el compuesto Nb₂InC es un superconductor moderadamente fuerte (considerando a μ^* entre 0.05–0.2, se encuentra λ_{e-f} 0.8–1.2). Para el MgB₂ el valor de λ_{e-f} es 1, este valor indica que el MgB₂, es un superconductor de acoplamiento moderadamente fuerte [2]. En la Tabla 4.7 se observa que la constante de acoplamiento electrón-fonón se comporta como: (Nb₂SnC) λ > (Nb₂InC) λ >

$(\text{Nb}_2\text{SC})_\lambda$. A partir de lo anterior se puede ver que en el sistema Nb_2AC , el acoplamiento electrón-fonón es intermedio. Para tener una idea de cómo se comporta la T_c , la constante λ_{e-f} y la temperatura de Debye (θ_D), en la figura 4.17 se presenta la correlación entre estas tres variables.

Se observa que la relación que guardan λ_{e-f} y $\ln(\theta_D/T_c)$ es lineal, en la figura 4.17 la línea punteada en rojo corresponde al ajuste por mínimos cuadrados a los datos para el sistema Nb_2AC y como comparación se muestra en azul los datos del NbC reportados por Weber [42].

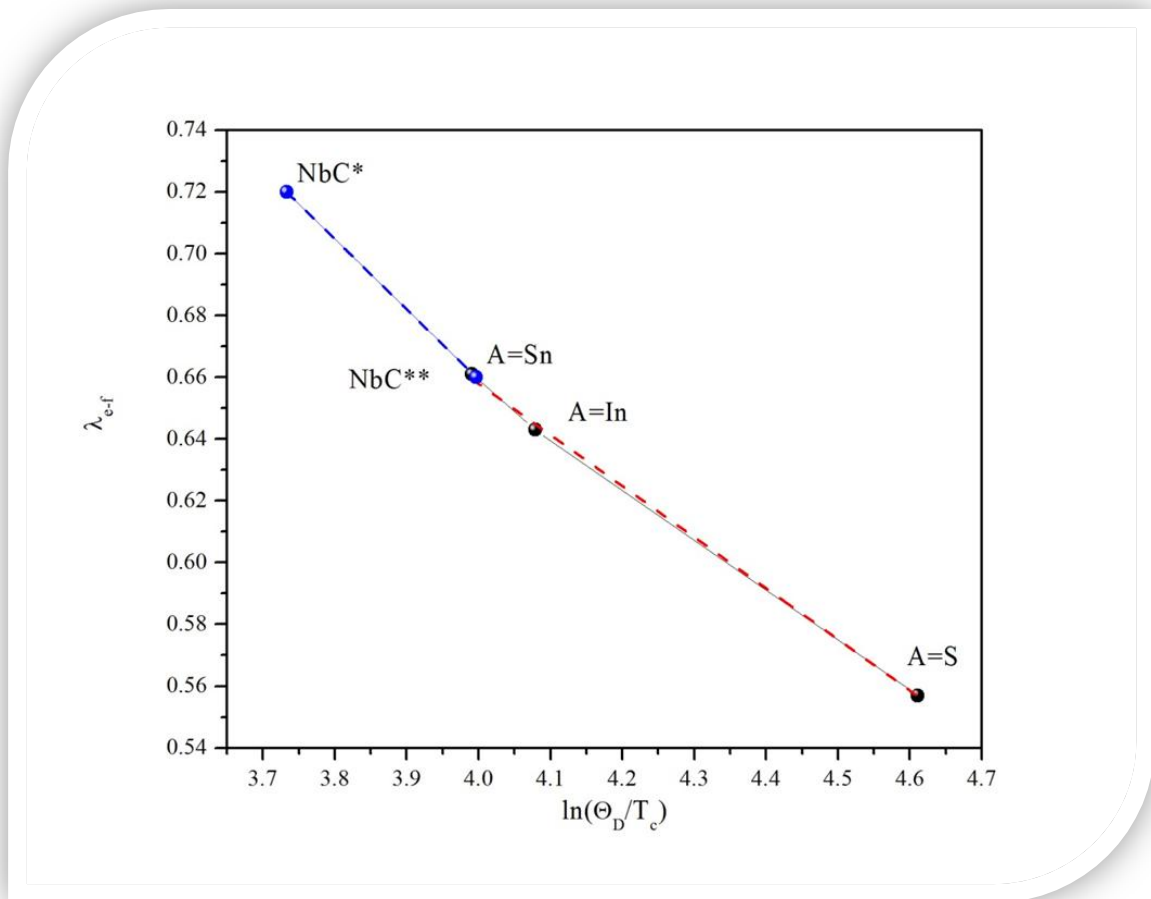


Figura 4.17. Relación entre las variables T_c , λ_{e-f} y la θ_D para el sistema Nb_2AC

De los ajustes se observa que los comportamientos son bien descritos por las siguientes ecuaciones:

$$\lambda_{e-f}(\text{sistema Nb}_2\text{AC}) = 1.31 - (0.16)[\ln(\theta_D / T_c)] \quad (5)$$

$$\lambda_{e-f}(\text{compuesto NbC}) = 1.56 - (0.22)[\ln(\theta_D / T_c)] \quad (6)$$

Analizando las ecuaciones (5) y (6) se observa que si $\theta_D > T_c$, el $\ln(\theta_D / T_c)$ se incrementa y λ_{e-f} disminuye con una tendencia de una constante de acoplamiento de intermedio a débil, mientras que si $\theta_D = T_c$, $\lambda_{e-f} = 1.31$ o 1.56 , es decir se tiene una constante de acoplamiento fuerte, y por último si $\theta_D < T_c$, el $\ln(\theta_D / T_c)$ disminuye y λ_{e-f} se incrementa, con una tendencia de intermedio a una constante de acoplamiento fuerte.

Después de esta discusión, continuamos con nuestros compuestos de la fase Nb₂AC. La Tabla 4.8 muestra el valor de la densidad de estados total y parcial en el nivel de Fermi ($N(E_F)$, 1/(eV atom)) para los superconductores Nb₂SnC, Nb₂SC, Nb₂SC_{0.5} y NbC, determinados por FLAPW-GGA, además de sus temperaturas críticas [7].

Tabla 4.8. Densidad de estados total y parcial en el nivel de Fermi ($N(E_F)$, $1/(eV \text{ atom})$) para los superconductores Nb_2SnC , Nb_2SC , $Nb_2SC_{0.5}$ y NbC , determinados por FLAPW-GGA, además de sus temperaturas críticas [7].

Compuesto/ $N(E_F)$	Nb_2SnC	Nb_2SC	$Nb_2SC_{0.5}$	NbC
Total	0.888	0.759	0.956	0.819
Nb (4d)	0.435	0.428	0.508	0.386
C (2p)	0.043	0.033	0.040	0.118
Sn (S) (p)	0.051	0.037	0.068	–
Sn (S) (d)	0.011	0.022	0.051	–
T_c (K)	7.2	4	<3 [8]	~11 [7]

En la figura 4.18 se muestra la densidad de estados total (DOS) y la densidad de estados parcial (PDOS) para el sistema Nb_2AC . Se observa que las contribuciones entre -6.0 a -3.0 eV, de -8.0 a -3.0 eV y del intervalo -6.0 a -4.0 eV pueden ser asociadas a los estados de C 2p de los compuestos con A = Sn, S e In, respectivamente. Podemos observar que en el intervalo de -6 a -3 eV, los estados C 2p tienen la misma forma que los estados 4d del niobio, localizado cristalográficamente entre capas de C. Esto es un indicativo de una hibridación entre los estados Nb 4d y C 2p y entonces de una interacción covalente. En el intervalo de energía de -4.0 a -2.0 eV, de -6.0 a -4.0 eV y de -6.0 a -4.0 eV, los estados Sn 5p, S 3p e In 5p y Nb 4d son localizados. Ya que los estados híbridos Sn 5p-Nb 4d están localizados a energías más bajas que los estados híbridos S 3p-Nb 4d e In 5p-Nb 4d, se puede sugerir que los enlaces químicos de Nb-S y Nb-In son más débiles que los del Nb-Sn. Por otra parte, comparando esos tres estados (Sn 5p-Nb 4d, S 3p-Nb 4d e In 5p-Nb 4d) con los estados híbridos C 2p-Nb 4d, se puede sugerir que el enlace químico entre Nb-C es más fuerte que el del Nb-Sn, el del Nb-S y el del Nb-In. Es esta fuerte hibridación de los

estados $C 2p$ - $Nb 4d$ que estabiliza la estructura del sistema Nb_2AC , es una tendencia general en las fases MAX.

Además de la mencionada covalencia de los estados híbridos $Nb 4d$ - $C 2p$ en el sistema Nb_2AC ; se observan enlaces metálicos en el intervalo de -3 a -1 eV en los compuestos con $A = Sn$ e In , en particular entre Nb - Nb , Sn - Sn e In - In . La contribución iónica proviene de la diferencia de electronegatividad entre los elementos que los constituyen. Por ejemplo, según la tabla de electronegatividad de Pauling [43], el carbono (2.55) es igual de electronegativo que el azufre (2.5), pero más electronegativo que el niobio (1.6), estaño (1.8) e indio (1.78), por lo tanto uno podría esperar una transferencia de carga de un átomo, por ejemplo, de uno de niobio a uno de carbono.

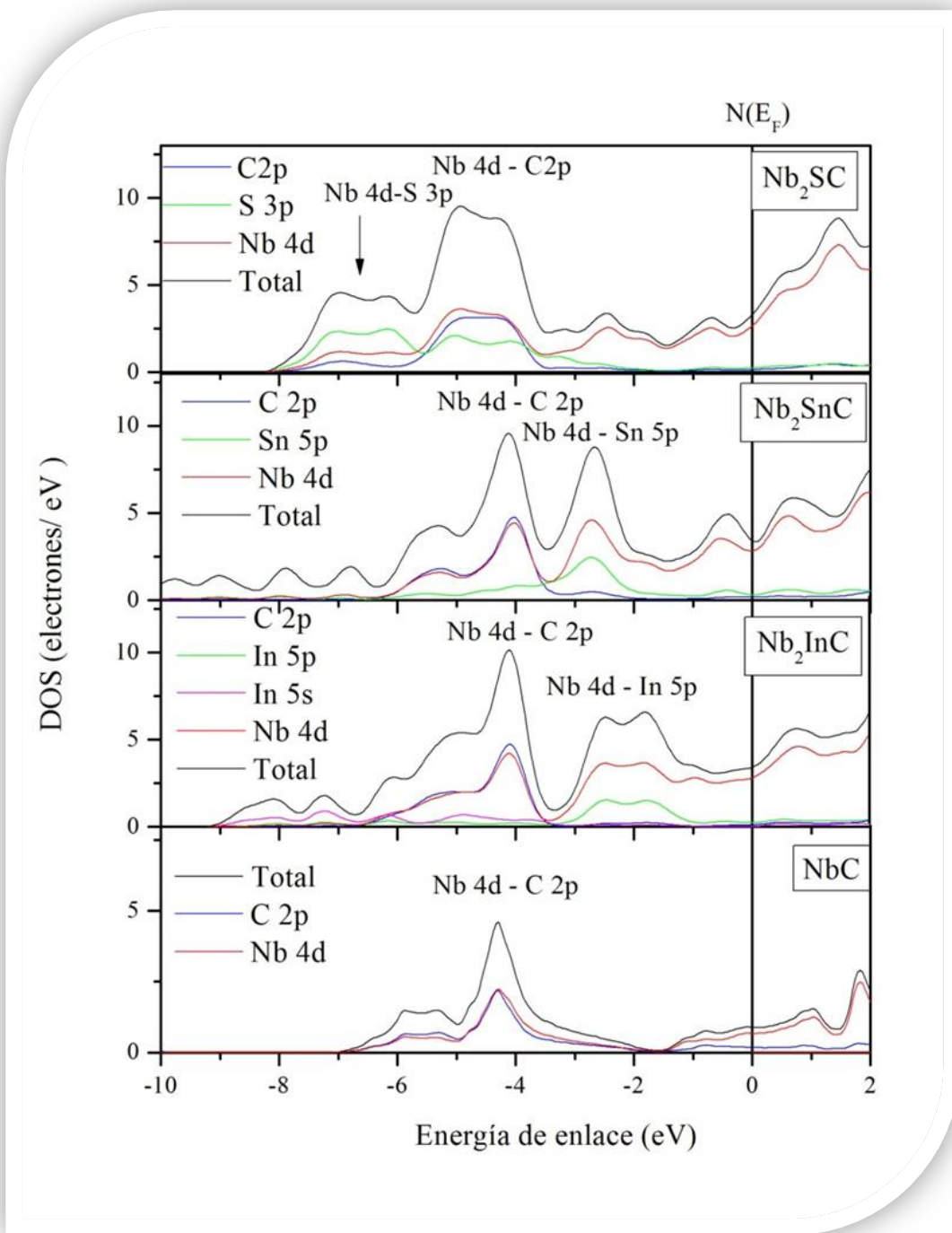


Figura 4.18. Densidad de estados total (DOS) y la densidad de estados parcial (PDOS) para los compuestos: Nb₂AC (con A= Sn, S e In) y del NbC.

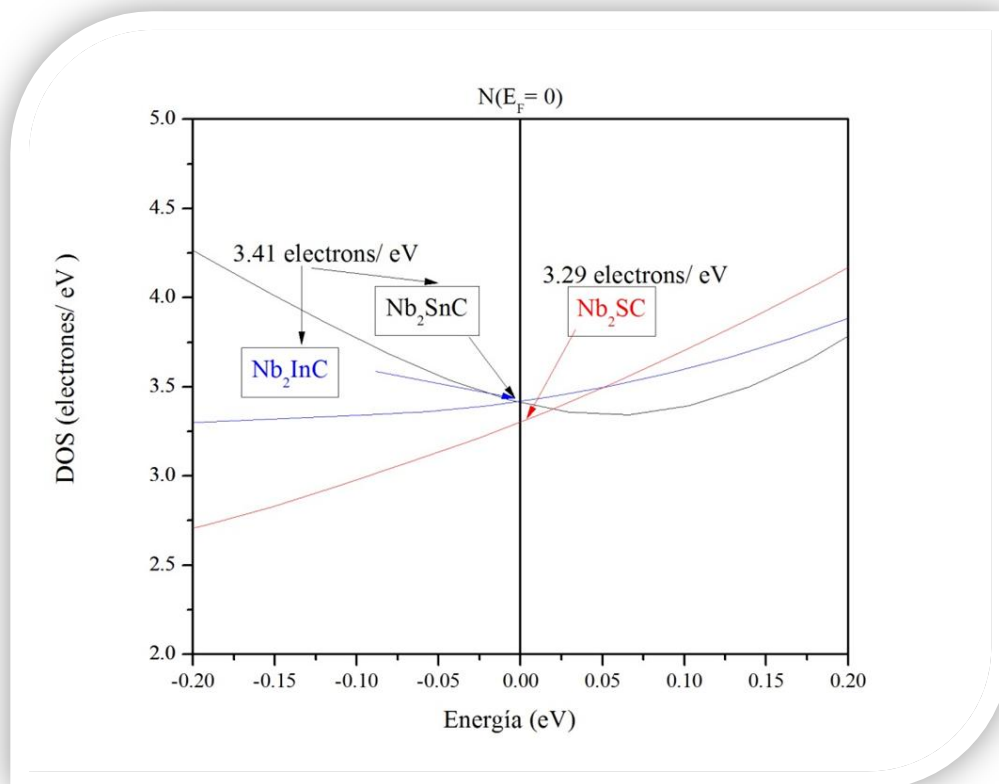


Figura 4.19. Comparación de la densidad de estados al nivel de Fermi ($E_F = 0$) de los compuestos en la fase Nb_2AC .

La figura 4.19 muestra la comparación de la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi, se observa en el nivel de Fermi, que la $N(E_F)_{Sn} \sim N(E_F)_{In} > N(E_F)_S$. Es bien sabido que en el marco de la teoría BCS, el valor de la T_c es proporcional a $\exp(-1/N(E_F)V)$, donde V es la interacción del par de Cooper [44]. En función de los resultados anteriores se espera que los valores de la T_c del Nb_2SnC y del Nb_2InC fueran mayores al del Nb_2SC . Mediciones de χ vs. T muestran que la previa observación se cumple tomando en cuenta que la DOS es proporcional a la T_c ; es decir, estos compuestos se comportan como superconductores BCS. Por otra parte, comparando la densidad de estados electrónicos de nuestros compuestos en la fase Nb_2AC con la del NbC , se observa

de la Tabla 4.8, que en dichos compuestos la DOS total es del mismo orden de magnitud que la del NbC; sin embargo, la participación de los estados Nb $4d$ y C $2p$ es diferente. Por ejemplo, los estados C $2p$ contribuyen más en el NbC que en el sistema Nb₂AC, a diferencia de los estados Nb $4d$. En la figura 4.18 se muestra la contribución de los estados Nb $4d$ y C $2p$, en los compuestos del sistema Nb₂AC y del NbC y, como se observa en la figura 4.18, los intervalos de energía son muy similares en ambos casos.

- [1] T. El-Raghy, S. Chakraborty, M.W. Barsoum, *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 2619-2625
- [2] A.D. Bortolozzo, O.H. Sant'Anna, M.S. da Luz, C.A.M. Santos, A.S. Pereira, K.S. Trentin, A.J.S. Machado, *Solid State Commun.* 139 (12) (2006) 57–59.
- [3] M.W. Barsoum, A. Ganguly, H.J. Seifert, F. Aldinger *Journal of Alloys and Compounds* 337 (2002) 202–207
- [4] K. Sakamaki, H. Wada, H. Nozaki, Y. Onuki, Maki Kawai, *Solid State Communications* 112 (1999) 323–327.
- [5] A.D. Bortolozzo, Z. Fisk, O.H. Sant'Anna, C.A.M. dos Santos, A.J.S. Machado, *Physica C* 469 (2009) 256–258.
- [6] I. R. Shein, V. G. Bamburov, A. L. Ivanovskii, *Doklady Physical Chemistry* 411 (Part1) (2006) 317–321.
- [7] Sakamaki, H.Wada, H. Nozaki, Y. Onuki, M. Kawai, *Solid State Commun.* 112 (1999) 323.
- [8] Rohl, James William, *Modern Physics from a to Z0*, Wiley 1994
- [9] A. Darlinski and J. Halbritter, *Surface and interface analysis* 10 (1987) 223-237
- [10] M.K. Bahl, *J. Phys. Chem. Solids* 36 (1975) 485.
- [11] R. Escamilla and L. Huerta, *Supercond. Sci. Technol.* 19 (2006) 623–628.
- [12] L. Ramqvist, K. Hamrin, G. Johansson, A. Fahlman, C. Nordling *J. Phys. Chem. Solids* 30 (1969) 1835.
- [13] K. Kobayashi, T. Mizokawa, K. Mamiya, A. Sekiyama, A. Fujimori, H. Takagi, H. Eisaki, S. Uchida, R.J. Cava, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr., *Phys. Rev. B* 54 507 (1996).
- [14] C.D. Wagner *Discuss. Faraday Soc.* 60 (1975) 291
- [15] R. W. Hewitt, Nicholas Winograd. *J. Appl. Phys.* 51 (1980) 5.
- [16] W. F. Egelhoff Jr, *Surf. Sci. Rep.* 6 (1987) 253.
- [17] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond* 3rd ed. (Ithaca, NY: Cornell University Press) 1957
- [18] Andrew N. Macinnes, Andrew R. Barron, Jason J. Li and Thomas R. Gilbert. *Polyhedron*,13-8 (1994) 131S1327.
- [19] Wai-Yim Ching, Yuxiang Mo, and Paul Rulis . *Electronic Structure and Mechanical Properties of 20 MAX-Phase Compounds*. 25th Annual Conference on Fossil Energy Materials Portland, Oregon, April 26-28, 2011
- [20] M. Romero, R. Escamilla, *Computational Materials Science* 55 (2012) 142
- [21] E. R. Likhachev, O. I. Dubrovskii, S. I. Kurganskii and E. P. Domashevskaya, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 88–91 (1998) 479
- [22] M.W. Barsoum, A. Crossley, S. Myhra, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 63 (2002) 2063.
- [23] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, W.D. Porter, H. Wang, J.C. Ho, S. Chakraborty, *Appl. Phys.* 88 (2000) 6313.
- [24] M. T. Nasir, A.K.M.A. Islam, *Computational Materials Science* 65 (2012) 365–371

- [25] Z-X. Shen, P. A. P. Lindberg, B. O. Wells, D. B. Mitzi, I. Lindau, W. E. Spicer and A. Kapitulnik, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 11820
- [26] I. R. Shein and A. L. Ivanovskii, *JETP Letters*, 91-8 (2010) 410–414
- [27] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992) 1045.
- [28] M. Segall, P. J. Lindan, M. Probert, C. Pickard, P. Hasnip, S. Clark and M. Payne, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 2717.
- [29] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 1324.
- [30] N. Troullier and J.L. Martins, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1993.
- [31] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [32] O.H. Nielsen and R.M. Martin, *Phys. Rev. Lett.* 28 (1983) 697; *Phys. Rev. B* 32 (1985) 3780; *Phys. Rev. B* 32 (1985) 3792.
- [33] M. W. Barsoum, *Prog. Solid State Chem.* 28 (2000) 201
- [34] M. F. Cover, O. Warschkow, M. M. M. Bilek, and D. R. McKenzie, *J. Phys.: Condens. Matter* 21(2009) 305403.
- [35] I. R. Shein, A. L. Ivanovskii, *Phys. Status Solid B* (2011) 1
- [36] M.T. Nasir, A.K.M.A. Islam. *Computational Materials Science* 65 (2012) 365–371.
- [37] M. B. Kanoun, S. Goumri-Said, and A.H. Reshak, *Comput. Mater. Sci.* 47, 491 (2009).
- [38] A. Bouhemadou, *Physica B* 403 (2008) 2707
- [39] H. Ledbetter, *Physica C*, 1325 (1994) 234–40
- [40] S. E. Lofland, J. D. Hettinger, K. Harrell, P. Finkel, S. Gupta, M. W Barsoum, G. Hug, *Appl. Phys. Lett.*, 84 (2004) 508
- [41] A.D. Bortolozzo, Z. Fisk, O.H. Sant’Anna, C.A.M. dos Santos y A.J.S. Machado. *Physica C* 469 (2009) 256–258
- [42] W. Weber, *Phys. Rev. B* 8, 5093 (1973).
- [43] M. W. Barsoum, T. El-Raghy, C. J. Rawn, W. D. Porter, H. Wang, E. A. Payzant and C. R. J. Hubbard, *Phys. Chem. Solids* 60 (1999) 429.
- [44] P. T. Jochym, K. Parlinski, and M. Sternik, *Eur. Phys. J*

En este trabajo se presentó un estudio sistemático de la estructura cristalina, propiedades magnéticas y electrónicas de la familia de compuestos intermetálicos Nb_2AC , donde A= Sn, S, In (elemento del grupo IV y VI) sintetizados a presión atmosférica. Los principales resultados fueron:

Síntesis a presión atmosférica

1. Los compuestos de la fase Nb_2AC con A = Sn, S e In, fueron sintetizados a presión atmosférica bajo diferentes tratamientos térmicos. Cabe destacar que en los casos para A=Sn y S, fue la primera vez que se reporta que estos compuestos pudieron ser sintetizados con esta técnica.

Estructura cristalina:

2. La presencia de impurezas en las muestras estudiadas fue cuantificada a través del método de Rietveld. En el compuesto Nb_2SnC se observaron trazas de impurezas de NbO y de Sn, en una proporción menor al 6%. En la muestra de Nb_2InC , se observan trazas de NbC y de In, en una proporción menor al 14%. En el caso del Nb_2SC se observaron trazas de NbO y de C en un 2%.
3. Los parámetros de red mostraron lo siguiente: $a_S > a_{Sn} > a_{In}$; mientras que $c_{In} > c_{Sn} > c_S$, en resumen el volumen de la celda unitaria disminuye de acuerdo a la siguiente relación: $V_{In} > V_{Sn} > V_S$ y, como consecuencia, las longitudes de enlace se comportan como : $(Nb-C)_{Sn} < (Nb-C)_S < (Nb-C)_{In}$; $(Nb-Nb)_{In} > (Nb-Nb)_{Sn} > (Nb-Nb)_S$; $(Nb-In) > (Nb-Sn) > (Nb-S)$, se concluye que lo anterior, se debe al tamaño del radio atómico de los elementos In, Sn y S, ya que se tiene que $R(In) > R(Sn) > R(S)$.

Propiedades magnéticas:

1. A partir de mediciones de susceptibilidad en función de la temperatura, se observa que la máxima T_c obtenida corresponde al Nb_2SnC (7.2 K), seguida por la del Nb_2InC (6.7 K), y finalizando con la del Nb_2SC (4.0 K). Se observa que el porcentaje superconductor, disminuye en el siguiente orden: Nb_2SnC , Nb_2InC y Nb_2SC .

Propiedades elásticas:

1. De acuerdo al criterio de Pugh, sobre ductibilidad y fragilidad, un material se comporta de manera dúctil si $G/B < 0.5$, de otra forma se comporta como frágil. En nuestro caso, $(Nb_2SC)_{G/B} = 0.50 < (Nb_2SnC)_{G/B} = 0,54 < (Nb_2InC)_{G/B} = 0.72$. De acuerdo a este indicador nuestros compuestos tienen comportamiento frágil.
2. A partir de las constantes elásticas se obtuvieron los siguientes valores para la temperatura de Debye (θ_D), para el Nb_2SC (503 K), para el Nb_2SnC (422 K) y para el Nb_2InC (443 K). Los resultados muestran que las diferencias son debido a los diferentes tipos de átomos en el sitio A.

Propiedades electrónicas:

1. A través de medidas de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, a alta energía, se identificaron los orbitales químicos Nb $3d_{5/2}$ y C $1s$ que se forman en la fase Nb_2AC . Comparando las energías de amarre de dichos orbitales con los orbitales de elementos de referencia (Nb, Sn, S, In, C y NbC), se observan corrimientos químicos positivos (ΔBE valor positivo) en los orbitales Nb $3d_{5/2}$, y negativos (ΔBE

valor negativo) en los orbitales C 1s, esto sugiere que hay transferencia de electrones desde los sitios de niobio a los sitios de carbono.

2. La constante de acoplamiento electrón-fonón calculada a partir de la ecuación de Mcmillan se comporta de la siguiente manera: $(\text{Nb}_2\text{SnC})_\lambda (0.66) > (\text{Nb}_2\text{InC})_\lambda (0.643) > (\text{Nb}_2\text{SC})_\lambda (0.557)$ y, además, se concluye que estos compuestos son de acoplamiento intermedio.
3. Por otra parte, a través de medidas de espectroscopia de fotoelectrones por rayos X, a baja energía, se midió la banda de valencia del sistema Nb_2AC ; su análisis demuestra que la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi disminuye como sigue: $N(E_F=0)\text{Nb}_2\text{SnC} > N(E_F=0)\text{Nb}_2\text{SC} > N(E_F=0)\text{Nb}_2\text{InC}$. Considerando los valores de T_c obtenidos por medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura y dentro del marco de la teoría BCS, en donde uno de los criterios es que el valor de la T_c es proporcional a $\exp(-1/N(E_F)V)$, observamos que si se comparan los compuestos con A = Sn e In o Sn y S estos se comportan como lo predice la teoría BCS, en relación a la densidad de estados electrónicos en el nivel de Fermi. Sin embargo, si se comparan los compuestos con A= S e In, éstos no satisfacen este criterio. Esto muestra que dentro del marco de la Teoría BCS, no solo debe tomarse en cuenta los valores de $N(E_F)$, si no otros factores como los valores de la temperatura de Debye y la constante de interacción electrón-fonón.
4. Por último, los cálculos de la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi de los compuestos de la fase Nb_2AC , a través de código CASTEP, muestran que las principales contribuciones al nivel de Fermi son los orbitales del Nb 4d, y los orbitales del C 2p. Del análisis de DOS, se concluye que los enlaces predominantes

son enlaces covalentes y metálicos. Mientras que a través de su electronegatividad se demuestra que también existe un enlace de carácter iónico.

A.1 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X

Estructura de un espectro XPS

Estructura primaria:

1. Orbitales químicos de fotoemisión por rayos X, de niveles s ($l=0$ singuletes) y niveles p, d, f ($l \neq 0$ dobletes) espín-órbita,
2. Líneas Auger
3. Líneas de la banda de valencia

Estructura secundaria:

1. Satélites de Rayos X
2. Satélites “shake-up”
3. Desdoblamiento en multipletes
4. Plasmones
5. Fondo característico en escalón debido a los electrones que han sufrido pérdidas inelásticas

Efectos del estado inicial: desdoblamiento espín-órbita

Los orbitales con $l \neq 0$ dan dobletes, los $l=0$ dan singuletes. En la denominación de las líneas espectrales se usa la notación del acoplamiento $j-j$.

Por ejemplo el orbital f tiene las siguientes combinaciones de números cuánticos $l=3$ y $s=\pm 1/2$ $l_s = 5/2, 7/2$. La energía de ligadura del nivel con menor j de un doblete es mayor que la energía de ligadura del nivel con mayor j del doblete (por ejemplo $E_B(4f\ 5/2) > E_B(4f\ 7/2)$). La magnitud del desdoblamiento espín-órbita (separación entre los orbitales de un doblete, ΔE_j) aumenta con el número atómico Z para un subnivel dado (n y l constantes) y aumenta, asimismo, al decrecer l para n constante (por ejemplo, $\Delta E(3p) > \Delta E(3d)$). La intensidad relativa de los orbitales del doblete está dada por la relación de las

degeneraciones respectivas $(2j+1)$ de los correspondientes estados electrónicos. Para un doblete 4f, la relación de intensidad del pico $4f_{7/2}$ a la del pico $4f_{5/2}$ es $[(2(7/2)+1)/(2(5/2)+1)]=4/3$. En la tabla A.1 se presentan como se relacionan los orbitales y las líneas que se presentan en un espectro de XPS, un diagrama ilustrativo se presenta en la fig A.1.

Tabla A.1 Acoplamiento espín-orbita

Orbital	l	s	$j=l\pm s$	Término	Línea XPS	Intensidad relativa
s	0	1/2	1/2	1S	s	----
p	1	1/2	1/2	2P	2p _{1/2}	1
			3/2		2p _{3/2}	2
d	2	1/2	3/2	2D	3d _{3/2}	2
			5/2		3d _{5/2}	3
f	3	1/2	5/2	2F	4f _{5/2}	3
			7/2		4f _{7/2}	4

Como un ejemplo, se presenta en la figura A.2 el espectro de barrido amplio de XPS del ZrB_2 . En el eje x de este espectro se muestra la energía de enlace y en el eje y las cuentas de los orbitales en unidades arbitrarias. En el espectro se pueden identificar los orbitales electrónicos asociados a cuatro elementos O, Zr, B y C (O 1s, Zr 3s, Zr 3p, C 1s, B 1s, Zr 3d, Zr 4s y Zr 4p). En la Figura A.3 se muestran los espectros en alta resolución para los orbitales electrónicos de interés a saber Zr 3d y B 1s para el compuesto ZrB_2 .

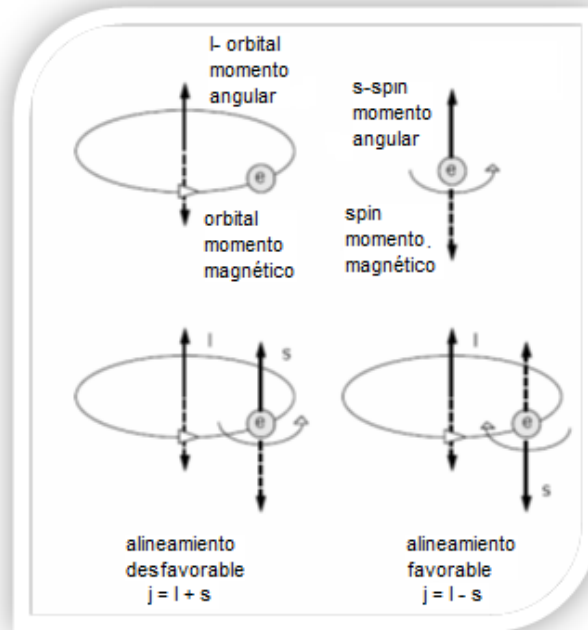


Figura A.1 Acoplamiento spín- orbita (imagen gráfica)

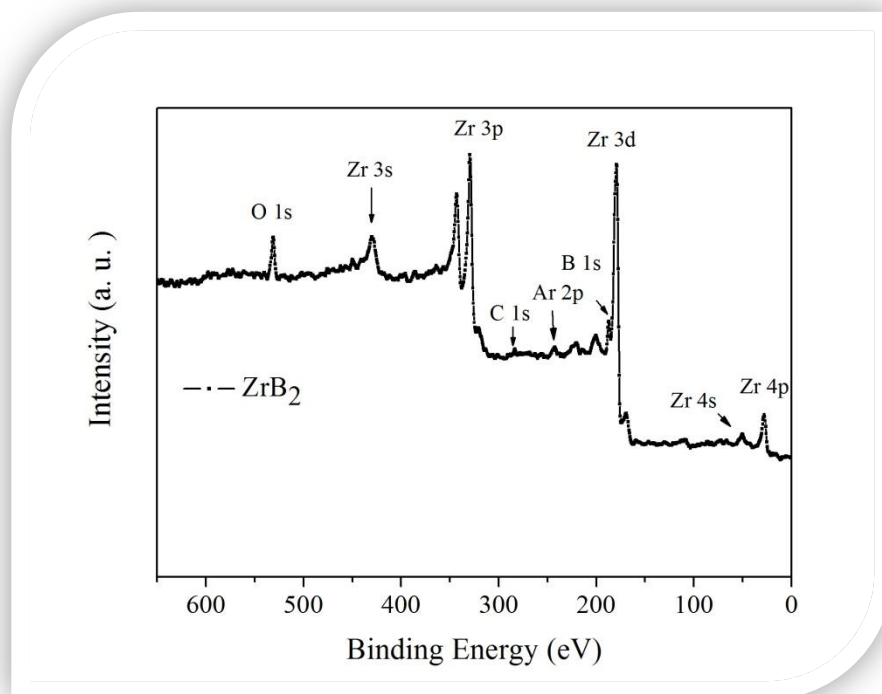


Figura A.2 Espectro de barrido amplio (survey) de XPS para el compuesto ZrB₂ [57].

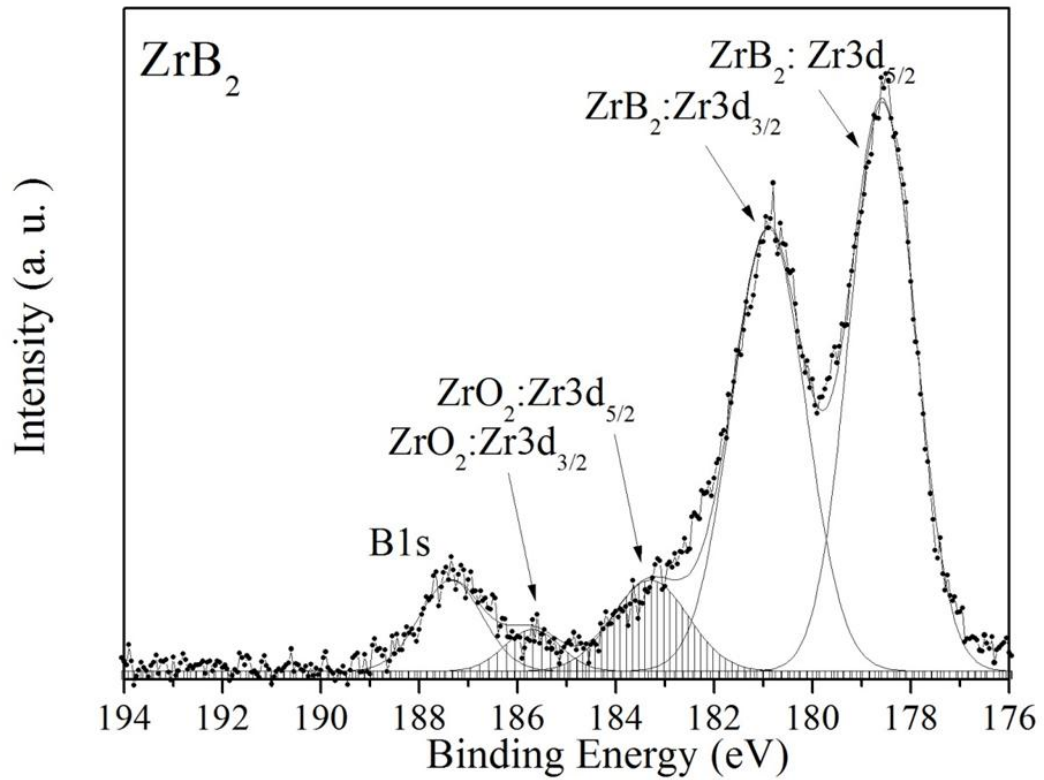


Figura A.3 Orbitales químicos de alta resolución para el B1s y Zr3d [57].

Los elementos principales de un equipo para XPS se muestran en la Figura A.4.:

Fuente de rayos X: los rayos X son producidos con una energía alrededor de los 10 KeV y se hacen incidir sobre un blanco llamado ánodo, el cual emite rayos X de fluorescencia los cuales son los que se usan para bombardear la muestra que se desea analizar. Una lista de los blancos o ánodos comúnmente usados se encuentra en la Tabla A.2. [1].

Tabla A.2 Ánodos normalmente usados en XPS [1].

Material de ánodo	Línea de emisión	Energía (eV)	Ancho (eV)
Mg	Kα	1253.6	0.7
Al	Kα	1486.60	0.85
Si	Kα	1739.5	1
Zr	Lα	2042.4	1.7
Ag	Lα	2984	2.6
Ti	Kα	4510	2
Cr	Kα	5415	2.1

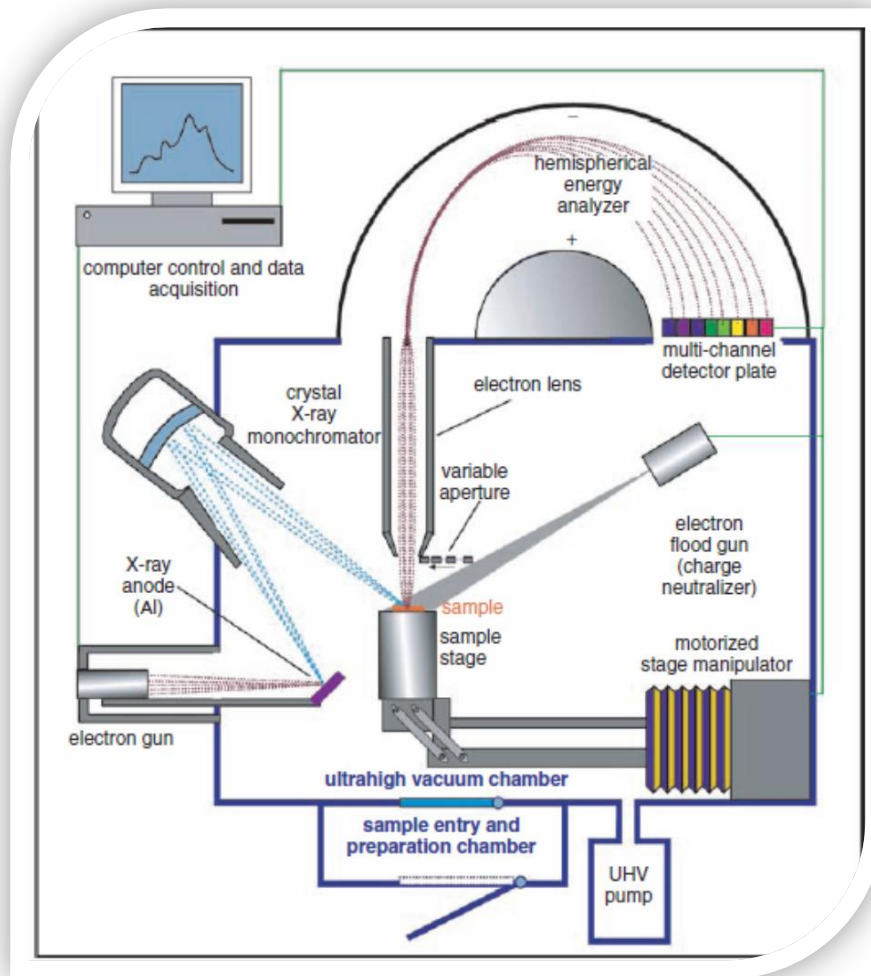


Figura A.4 Descripción de la técnica de espectroscopia de fotoelectrones XPS.

Referencias

- [1] *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, D. Briggs and J. T. Grant, Eds., IM Publications, Chichester, 2003