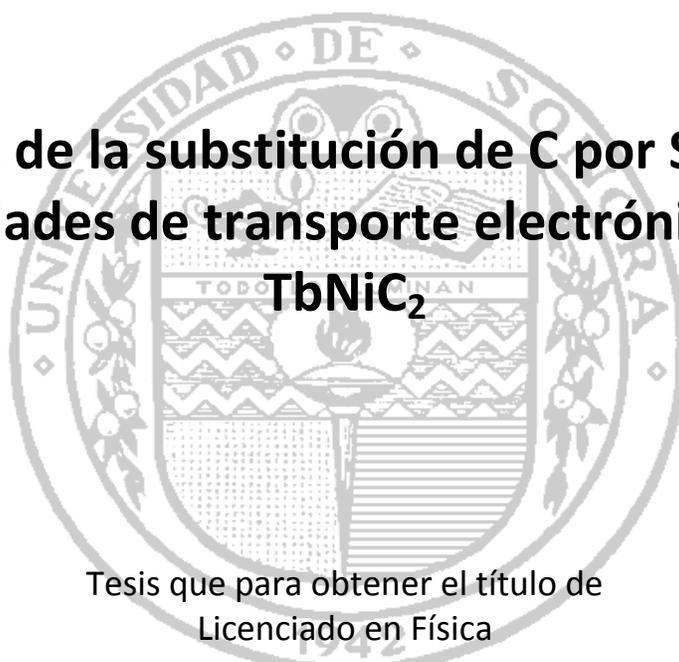


Universidad de Sonora

División de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Física

Efectos de la sustitución de C por Si en las propiedades de transporte electrónico en el **TbNiC₂**



Tesis que para obtener el título de
Licenciado en Física
presenta

Luis Fernando Mendivil Elías

Director de tesis

Dr. Francisco Morales Leal

IIM-UNAM

02 de Diciembre de 2011

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Resumen

En este trabajo se estudia, la resistencia eléctrica y la termopotencia, en un rango de temperatura de 77 a 300 K, de los compuestos $\text{TbNiC}_{2-x}\text{Si}_x$ en el intervalo $0 \leq x \leq 0.30$, compuestos que cristalizan en estructura ortorrómbica del tipo CeNiC_2 . Las muestras fueron preparadas aleando las cantidades estequiométricas de los materiales en un horno de arco. Las medidas de resistencia eléctrica fueron hechas utilizando la técnica de cuatro puntas, dichas curvas muestran la formación de una onda de densidad de carga (ODC), como un aumento progresivo de la resistencia eléctrica conforme disminuye la temperatura, ésta característica va disminuyendo conforme aumenta la concentración de Si, cabe mencionar que no se ha reportado la desaparición de la ODC del compuesto $\text{TbNiC}_{2-x}\text{Si}_x$. En lo que se refiere a las medidas de termopotencia estas no muestran una clara señal de una ODC, siendo su comportamiento cada vez más parecido al de un metal conforme aumenta el valor de x .

Lista de figuras

Figura 1.1	Estructura cristalina de los compuestos $RNiC_2$.	3
Figura 1.2	Estructura cristalina de los compuestos $RNiSi_2$.	3
Figura 1.3	Un metal unidimensional con ODC.	5
Figura 1.4	Cuando un campo eléctrico es aplicado, la onda de electrones de conducción se mueve con la onda de red viajera.	7
Figura 1.5	Efectos termoeléctricos a) efecto Seebeck. b) efecto Peltier. c) efecto Thomson.	8
Figura 1.6	Poder termoeléctrico de metales nobles.	13
Figura 2.1	Equipo de medición de resistencia eléctrica.	15
Figura 2.2	Cámara de vacío donde se realizan las medidas de resistencia contra temperatura.	15
Figura 2.3	Porta muestras de medición del poder termoeléctrico.	17
Figura 3.1	Patrón de difracción de $TbNiC_2$ mostrando los índices de Miller de los diferentes planos del compuesto.	20
Figura 3.2	Resistencia dependiente de temperatura $\rho(T)$ de $TbNiC_2$.	21
Figura 3.3	Termopotencia dependiente de temperatura de $TbNiC_2$.	21
Figura 3.4	Patrón de difracción de rayos x de $TbNiC_{1.95}Si_{0.05}$.	22
Figura 3.5	Resistencia dependiente de temperatura $\rho(T)$ de $TbNiC_{1.95}Si_{0.05}$.	23
Figura 3.6	Termopotencia dependiente de temperatura de $TbNiC_{1.95}Si_{0.05}$.	23
Figura 3.7	Patrón de difracción de rayos x de $TbNiC_{1.85}Si_{0.15}$.	24
Figura 3.8	Resistencia dependiente de temperatura $\rho(T)$ de $TbNiC_{1.85}Si_{0.15}$.	25
Figura 3.9	Termopotencia dependiente de temperatura de $TbNiC_{1.85}Si_{0.15}$.	25
Figura 3.10	Patrón de difracción de rayos x de $TbNiC_{1.80}Si_{0.20}$.	26
Figura 3.11	Resistencia dependiente de temperatura $\rho(T)$ de $TbNiC_{1.80}Si_{0.20}$.	27
Figura 3.12	Termopotencia dependiente de temperatura de $TbNiC_{1.80}Si_{0.20}$.	27

Figura 3.13	Patrón de difracción de rayos x de $\text{TbNiC}_{1.75}\text{Si}_{0.25}$.	28
Figura 3.14	Resistencia dependiente de temperatura $\rho(T)$ de $\text{TbNiC}_{1.75}\text{Si}_{0.25}$.	29
Figura 3.15	Termopotencia dependiente de temperatura de $\text{TbNiC}_{1.75}\text{Si}_{0.25}$.	29
Figura 3.16	Patrón de difracción de rayos x de $\text{TbNiC}_{1.70}\text{Si}_{0.30}$.	30
Figura 3.17	Resistencia dependiente de temperatura $\rho(T)$ de $\text{TbNiC}_{1.70}\text{Si}_{0.30}$.	31
Figura 3.18	Termopotencia dependiente de temperatura de $\text{TbNiC}_{1.70}\text{Si}_{0.30}$.	31
Figura 3.19	Patrón de difracción de rayos x de $\text{TbNiC}_{2-x}\text{Si}_x$.	33
Figura 3.20	Patrón de difracción de $\text{TbNiC}_{2-x}\text{Si}_x$ donde se observa un corrimiento de los picos en ambas direcciones.	33
Figura 3.21	Patrón de difracción de rayos x para las dos concentraciones mayores de silicio.	34
Figura 3.22	Resistencias contra temperatura de $\text{TbNiC}_{2-x}\text{Si}_x$ normalizadas con el valor de la resistencia medida a 295 K.	35
Figura 3.23	Medida de termopotencia respecto a temperatura de $\text{TbNiC}_{2-x}\text{Si}_x$	38
Figura 3.24	Energía de Fermi dependiente de la temperatura de $\text{TbNiC}_{2-x}\text{Si}_x$.	39
Figura 3.25	Energía de Fermi dependiente de la temperatura de TbNiC_2 .	40
Figura 3.26	Energía de Fermi de los metales nobles.	40
Figura 3.27	Número de portadores de carga dependientes de la temperatura de $\text{TbNiC}_{2-x}\text{Si}_x$.	41
Figura 3.28	Número de portadores de carga dependientes de la temperatura de TbNiC_2 .	42
Figura 3.29	Número de portadores de carga de metales nobles.	42

Lista de tablas

Tabla 1	Distancia entre planos para los diferentes compuestos.	34
Tabla 2	Valores en los que se registra la onda de densidad de carga.	35
Tabla 3	Valor del calor de Thomson σ ($\mu\text{V}/\text{K}$) de $\text{TbNiC}_{2-x}\text{Si}_x$ a 273 K.	37
Tabla 4	Valor del calor de Thomson σ ($\mu\text{V}/\text{K}$) de diferentes elementos medidos a 273 K.	37
Tabla 5	Valores para la energía de Fermi y número de portadores de carga de diferentes metales a diferentes temperaturas.	41

ÍNDICE

Introducción	1
Capítulo 1. Marco teórico	4
1.1. Onda de densidad de carga.	4
1.2. Termopotencia.	7
1.2.1. Efectos termoeléctricos.	8
1.2.2. Poder termoeléctrico absoluto.	10
1.2.3. Poder termoeléctrico en metales.	11
Capítulo 2. Desarrollo experimental	13
2.1. Preparación del $\text{TbNiC}_{2-x}\text{Si}_x$.	13
2.2. Caracterización estructural del $\text{TbNiC}_{2-x}\text{Si}_x$.	14
2.3. Medición de la resistencia eléctrica.	14
2.4. Medición de la Termopotencia.	15
Capítulo 3. Resultados y discusión	19
3.1. TbNiC_2 .	19
3.2. $\text{TbNiC}_{1.95}\text{Si}_{0.05}$.	22
3.3. $\text{TbNiC}_{1.85}\text{Si}_{0.15}$.	24
3.4. $\text{TbNiC}_{1.80}\text{Si}_{0.20}$.	26

3.5.	TbNiC _{1.75} Si _{0.25} .	28
3.6	TbNiC _{1.70} Si _{0.30} .	30
	Conclusiones	43
	Referencias	44

Introducción

Los compuestos formados por tierras raras presentan una gran variedad de propiedades, como paramagnetismo, fluorescencia [1], superconductividad [2] y ordenamientos magnéticos [3]. Además se favorece la formación de ondas de densidad de carga (ODC) [4, 5]. Lo interesante de estos materiales es que registran combinaciones de estos en el mismo material, como superconductividad y ODC [6], superconductividad y orden magnético [7] o superconductividad y momentos magnéticos [8]. Estas combinaciones han captado el interés de muchos investigadores tanto experimentales como teóricos, ya que los momentos magnéticos usualmente son destructivos para el estado superconductor sobre todo para los tipo 1, descrito por BCS.

De los compuestos ternarios formados por tierras raras el grupo RTX_2 , donde R es itrio o una tierra rara, T es un metal de transición y X es carbono, silicio, germanio o estaño, son los de mayor interés ya que en ellos se presentan todas las propiedades mencionadas [9-12]. Con tantas posibilidades es viable observar la interacción de los electrones 4f y 3d al ir intercambiando la tierra rara o el metal de transición. Particularmente la familia $RNi(C, Si)_2$, motivo de este estudio, presenta características físicas muy interesantes resultado de su alta correlación electrónica, y es un perfecto ejemplo para estudiar la interacción de los electrones dentro del contexto mencionado anteriormente. En este grupo de compuestos se han reportado efectos como ondas de densidad de carga (ODC), así como ordenamientos magnéticos tanto ferromagnéticos como antiferromagnéticos [10,13]

Los compuestos $RNiC_2$ cristalizan en la forma ortorrómbica del tipo $CeNiC_2$, grupo espacial $Amm2$ [9,14], que es un derivado de la estructura hexagonal AlB_2 (figura 1.1). Los compuestos $RNiSi_2$ cristalizan en estructura ortorrómbica del tipo $CeNiSi_2$, grupo espacial $cmcm$ (Figura 1.2). La estructura

cristalina fue determinada por Bodak y Gladyshevskii [15] quienes mostraron que están fuertemente relacionadas con la estructura AlB_2 . Se ha demostrado [10, 16] que en el comportamiento magnético de estas familias el Ni no contribuye al magnetismo, a pesar de que este elemento es magnético, por lo que el orden magnético se debe únicamente al elemento de la tierra rara.

En el trabajo que aquí se presenta, se propuso estudiar el efecto que produce la sustitución de C por Si en las propiedades de transporte en el compuesto $TbNiC_2$. El $TbNiC_2$ presenta onda de densidad de carga a una temperatura de 250 K [17] así como ordenamiento magnético de tipo antiferromagnético a 28 K [18, 19], hicimos la investigación haciendo énfasis solo en la ODC.

La tesis se estructuró, iniciando en el capítulo 1, con un repaso de la parte teórica de los fenómenos involucrados. En el capítulo 2 se describe la preparación y sustitución parcial del carbono por silicio, así como su caracterización estructural mediante difracción de rayos x, además se describe la manera como se midió la resistencia eléctrica y la termopotencia en función de la temperatura. En el capítulo 3 se presentan los resultados, para los diferentes compuestos y se discute la presencia de las ODC que se observan en las medidas de resistencia y de termopotencia como un cambio apreciable en la pendiente de las curvas correspondientes en función de la temperatura. Finalmente pasamos a las conclusiones, donde se discute los alcances del estudio y futuros trabajos que pueden derivarse del actual.

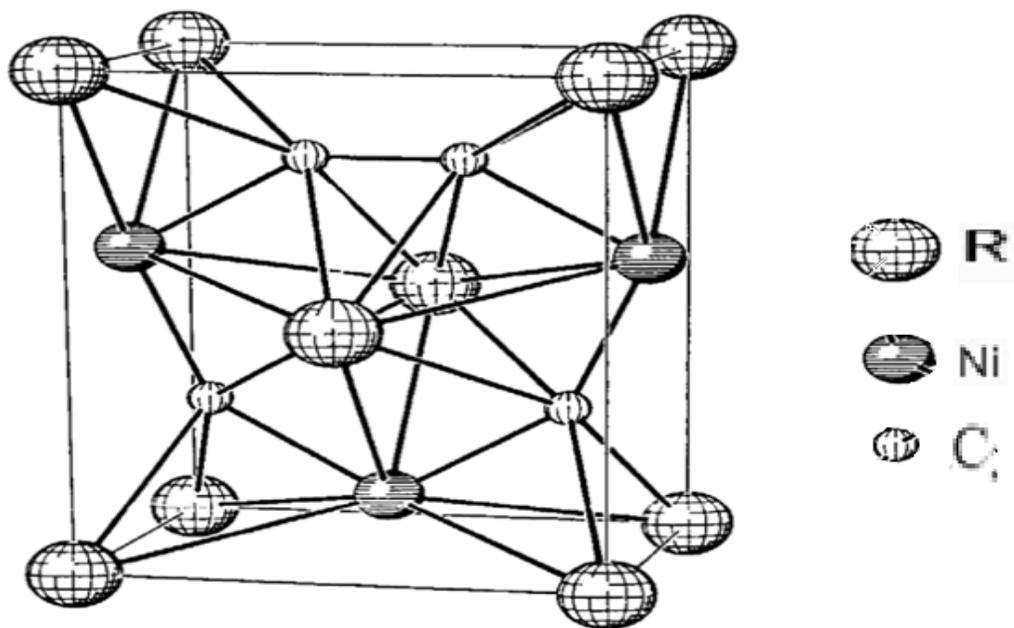


Figura 1.1 Estructura cristalina de los compuestos $RNiC_2$, cristalizan en estructura tipo $CeNiC_2$ perteneciente al sistema ortorrómbico grupo espacial $Amm2$.

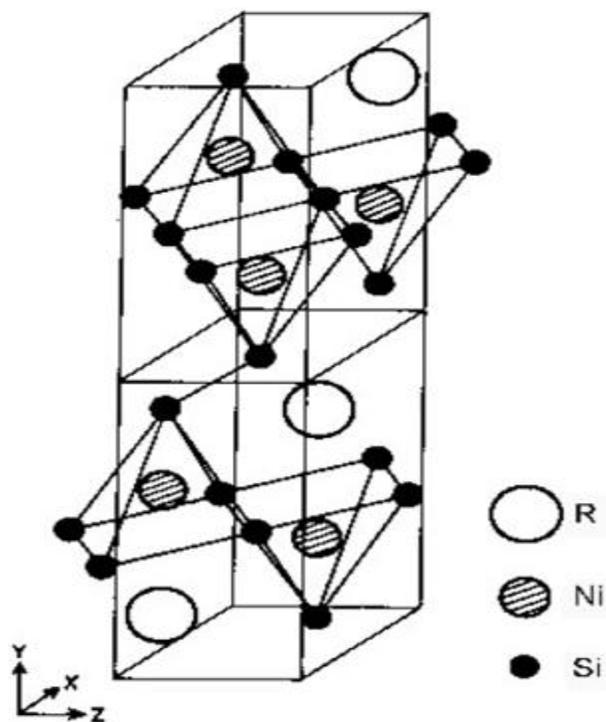


Figura 1.2. Estructura cristalina de los compuestos $RNiSi_2$, cristalizan en estructura tipo $CeNiSi_2$ perteneciente al sistema ortorrómbico grupo espacial $Cmcm$.

Capítulo 1 Marco teórico

1.1 Onda de Densidad de Carga

A bajas temperaturas los metales pueden sufrir un cambio de fase, una transición que los lleva a un nuevo orden. Metales como el plomo o aluminio se vuelven superconductores a temperaturas criogénicas (Las temperaturas criogénicas se definen por la Cryogenic Society of América como aquellas que son inferiores a 120 K).

En las últimas décadas se han encontrado una gran variedad de metales unidimensionales, metales con estructura de bandas en una dimensión, que presentan una transición de fase diferente, tanto por arriba como por debajo de la temperatura ambiente se vuelven conductores de ondas de densidad de carga[20, 21].

La ODC es una distorsión periódica en la densidad de electrones de conducción en el metal, debido a un reacomodo en la posición de los átomos en la red (figura 1.3). La distorsión es usualmente pequeña, el desplazamiento atómico es de alrededor de 1 %.

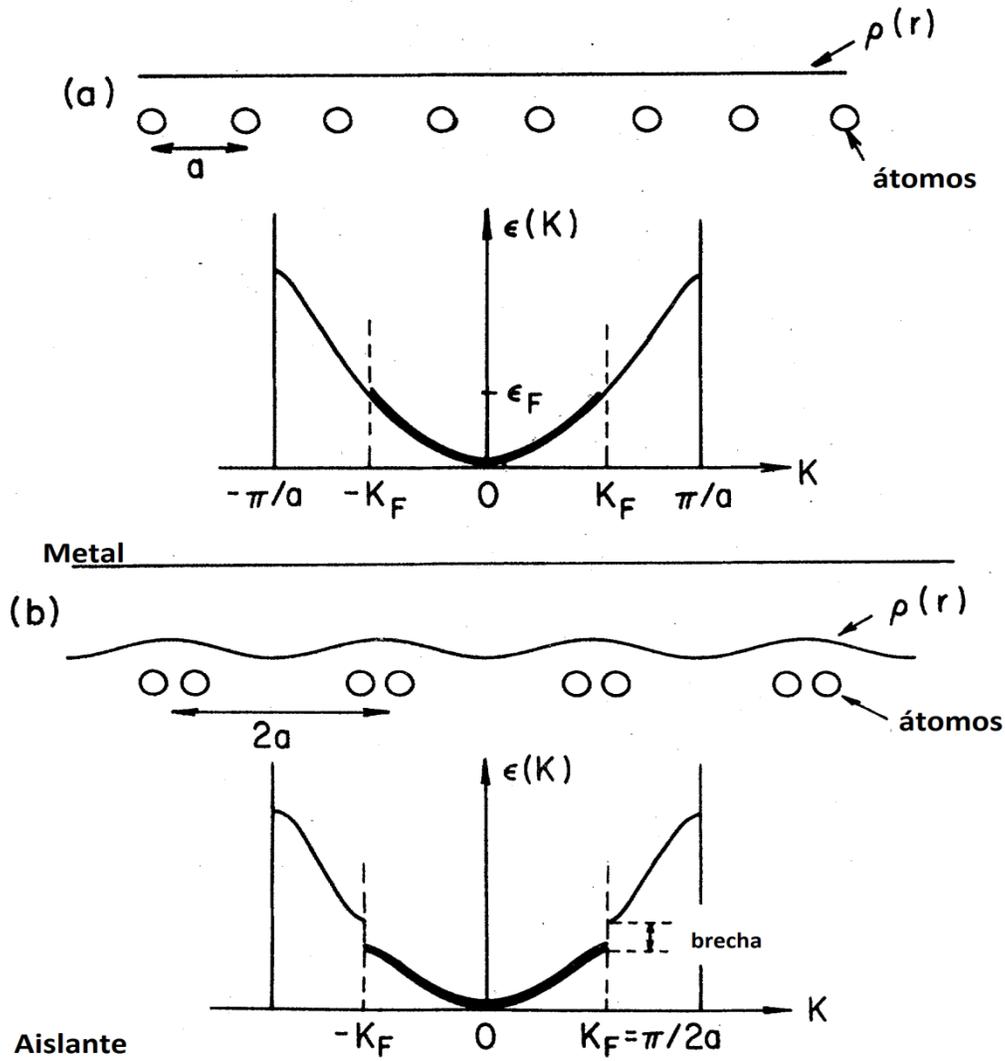


Figura 1.3. Un metal unidimensional (a) puede reducir su energía al crear una ODC (b).

Peierls fue el primero en mencionar (1955)[22] que un metal unidimensional unido a la red subyacente no es estable a baja temperatura. El estado base del sistema electrón-fonon se caracteriza por una brecha en el espectro de partícula libre excitada, y por un modo colectivo de pares electrón-hueco relacionados con el vector de onda $q=2K_F$. La densidad de carga asociada con el modo colectivo está dada por:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0 + \rho_1 \cos(2\mathbf{k}_F \cdot \mathbf{r} + \varphi) \quad (1)$$

Donde ρ_0 es la densidad de carga del sistema no perturbado en el metal y φ es la fase, a todo el conjunto se le llama onda de densidad de carga [22]. En otras palabras la ODC es una modulación de la densidad de electrones de conducción en el metal y una modulación asociada a la posición de la red de átomos.

Si consideramos un metal unidimensional a $T=0$ y sin interacción electrón-electrón o electrón-fonon el estado base correspondería a lo mostrado en la figura 1.3 a), los estados electrónicos están llenos hasta el nivel de Fermi; la red es un arreglo periódico de átomos con constante de red a , pero en la presencia de interacciones electrón-fonon es energéticamente favorable crear una distorsión periódica en la red con periodo λ asociado al vector de onda de Fermi k_F

$$\lambda = \frac{\pi}{k_F}$$

La distorsión abre una brecha prohibida en el nivel de Fermi, figura 1.3 b), como solo los estados hasta $\pm k_F$ están ocupados la creación de la brecha lleva a una reducción de la energía electrónica, a este fenómeno se le conoce como la transición de Peierls, la cual puede ser observada realizando medidas de transporte, donde se manifiesta con grandes cambios en la resistencia eléctrica, así como anomalías en el calor específico del metal.

Al observar la figura 1.3 uno podría suponer que los conductores de ODC se tratan simplemente de semiconductores, tienen una banda de estados llenos y una de estados vacíos separados por una brecha, sin embargo, al igual que los superconductores, los conductores de ODC tienen un modo de transporte colectivo de carga. Cuando se le aplica un campo eléctrico la ODC se puede deslizar relativamente en la red (figura 1.4). La red de átomos oscila de atrás a adelante produciendo un potencial de transporte en donde los electrones

de conducción se mueven produciendo una corriente. El primer material en el que se observó este fenómeno fue en el compuesto $K_{0.3}MoO_3$ o bronce azul [23].

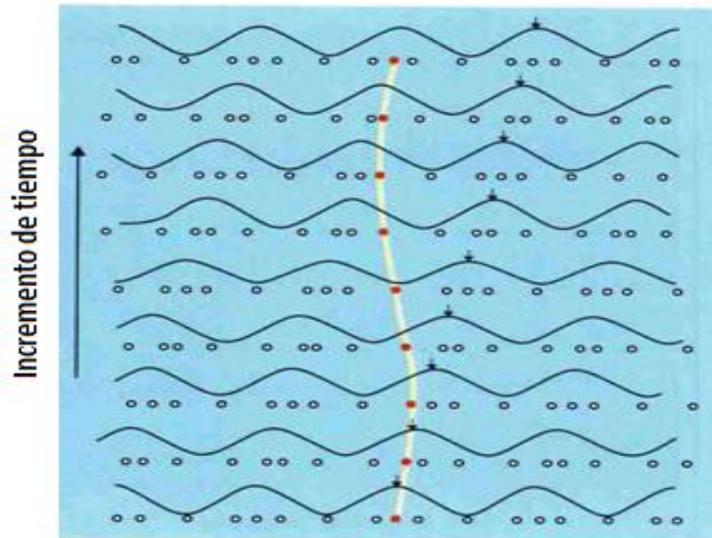


Figura 1.4. Cuando un campo eléctrico es aplicado, la onda de electrones de conducción se mueve con la onda de red viajera.

1.2 Termopotencia

Existen 3 métodos sencillos para investigar las propiedades de los conductores eléctricos, aplicar un campo eléctrico, un gradiente de temperatura, o ambos, y observar lo que sucede. Al aplicar un campo eléctrico se generará una corriente eléctrica, y la relación de densidad de corriente entre campo eléctrico, sin gradiente de temperatura presente, define la conductividad eléctrica del material. Por otra parte si se induce un gradiente de temperatura, sin permitir “flujo de corriente”, al suministrar un flujo de calor, tendremos un extremo caliente y un extremo frío. Con estas condiciones, definimos la conductividad térmica del material como la relación de energía térmica por unidad de tiempo (potencia térmica) por unidad de área, entre el gradiente de temperatura.

Sin embargo hay fenómeno extra la *termoelectricidad*. Cuando un flujo de calor se aplica a un conductor sin campo eléctrico, éste genera una corriente de electrones, que es la corriente termoeléctrica y su consecuencia es la producción de un gradiente de temperatura. Para observar la termoelectricidad es necesario diseñar un circuito compuesto por dos materiales diferentes, ya que, experimentalmente, lo que se observa es la diferencia en las propiedades termoeléctricas de los materiales y no su valor individual.

1.2.1 Efectos termoeléctricos

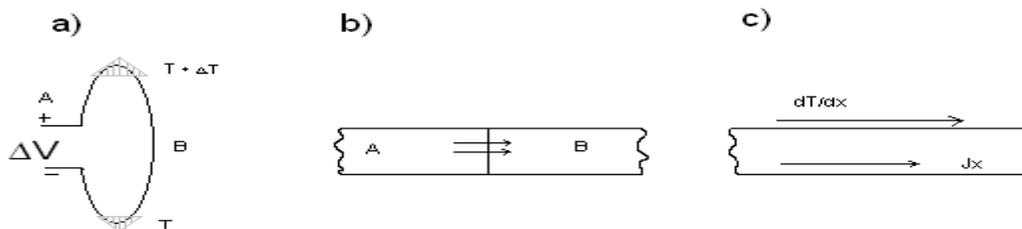


Figura 1.5. Efectos termoeléctricos, donde A y B representan metales diferentes o en condiciones diferentes, T es temperatura ΔV es una diferencia de potencial termoeléctrica y J_x es una corriente a través del metal. a) efecto Seebeck. b) efecto Peltier. c) efecto Thomson.

Efecto Seebeck. Si dos conductores eléctricos A y B se unen y las uniones son puestas a temperaturas diferentes T_1 y T_2 , figura 1.5 a), se generará una fuerza electromotriz termoeléctrica en el circuito. El voltaje termoeléctrico generado es proporcional a la diferencia de temperatura entre las dos juntas (ΔT). Se define la termopotencia, coeficiente Seebeck o poder termoeléctrico, a la razón de cambio del voltaje con la temperatura.

$$S_{AB} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{dV}{dT} \quad (2)$$

Efecto Peltier. Cuando una corriente pasa de un material a otro, calor puede ser absorbido o emitido según el sentido de la corriente. Se define el calor de Peltier como el calor reversible absorbido o emitido en la unión por unidad de tiempo y por unidad de corriente que fluye de A a B,

$$J\Pi_{AB} = \frac{dQ_p}{dt} \quad (3)$$

donde Π es el coeficiente de Peltier.

Efecto Thomson. Si una corriente eléctrica (densidad de corriente J_x) pasa a través de un conductor sometido a un gradiente de temperatura ($\frac{dT}{dx}$), éste emite o absorbe calor, en un proceso reversible.

El calor total producido en el conductor por unidad de volumen por segundo está dado por:

$$\frac{dQ}{dt} = J_x^2 \rho - \sigma J_x \frac{dT}{dx} \quad (4)$$

El primer término es dependiente de la resistividad ρ del material, del cuadrado de la densidad de corriente e independiente del gradiente de temperatura, es el calor de Joule. El segundo término linealmente dependiente de la densidad de corriente y del gradiente de temperatura, es el calor termoeléctrico, (+) si es emitido y (-) si es absorbido. El coeficiente σ en el segundo término está definido como el calor de Thomson del material que depende de la temperatura del conductor.

Los tres efectos mencionados no son independientes entre sí, están relacionados por las llamadas relaciones de Kelvin:

$$\sigma = \frac{TdS}{dT}$$

$$\Pi = TS$$

Donde T es la temperatura

1.2.2 Poder termoeléctrico absoluto

Tanto el coeficiente de Peltier como el poder termoeléctrico absoluto S son propiedades intrínsecas cuyo valor puede obtenerse de medidas calorimétricas del calor de Thomson, σ , y de las relaciones de Kelvin.

Integrando la primera relación de Kelvin tenemos

$$S(T) - S(0) = \int_0^T \frac{\sigma}{T} dT \quad (6)$$

Se puede argumentar, por aplicación de la tercera ley de la termodinámica, que las propiedades termoeléctricas deben desaparecer conforme $T \rightarrow 0$ por lo tanto

$$S(T) = \int_0^T \frac{\sigma}{T} dT \quad (7)$$

Otro método para obtener S es por medio de superconductores ya que estos no presentan ningún efecto termoeléctrico por debajo de su T_c , temperatura crítica del material donde se da la transición superconductora [24,25]. El campo eléctrico se hace cero por lo tanto la diferencia de voltaje termoeléctrico se anula. Si construimos un circuito formado por el material de investigación y un superconductor debajo de su T_c la termopotencia del circuito será igual a la termopotencia absoluta del material bajo investigación. El uso de superconductores es un método muy efectivo para el

estudio de la termopotencia sin embargo está limitado a temperaturas bajas, temperaturas por debajo de su T_c , por lo que a temperaturas mayores se utilizan otros materiales de referencia principalmente el plomo [26].

1.2.3 Poder termoeléctrico en metales

Considerando un conductor con un gradiente de temperatura en él, electrones del extremo caliente tenderán a emigrar al extremo frío lo que dará lugar a una corriente termoeléctrica. Cuando los electrones emigran de un extremo a otro, serán desviados por vibraciones térmicas, impurezas o defectos en la red. Es de suponer que la desviación esté en función de la energía del electrón, es decir, un electrón proveniente del extremo caliente será desviado con menor intensidad que uno proveniente del extremo frío. Considerando una sección transversal de desvío $A(E)$ función de la energía del electrón, entonces para el modelo del electrón libre tenemos:

$$S = \frac{2 C_{el}}{3 e} \left(1 - \frac{d \ln A(E)}{d \ln E} \right) \quad (8)$$

O lo que es equivalente

$$S = \frac{C_{el}}{e} \left(1 + \frac{2}{3} \frac{d \ln \tau(E)}{d \ln E} \right) \quad (9)$$

Donde

$$C_{el} = \frac{\pi^2 k^2 T}{2 E_F}$$

Con k la constante de Boltzman, C_{el} el calor específico, e la carga, τ el tiempo de relajación y E_F la energía de Fermi del electrón. En ambos casos la derivada debe de ser evaluada en E_F .

Las ecuaciones anteriores solo son correctas para electrones libres, pero si hay un desvío notable del comportamiento tipo electrón libre, una formula mas específica es necesaria para el poder termoeléctrico absoluto del metal:

$$S = \frac{\pi^2 k^2 T}{3eE_F} \left(\frac{d \ln n(E)}{d \ln E} + \frac{d \ln v^2(E)}{d \ln E} + \frac{d \ln \tau(E)}{d \ln E} \right) \quad (10)$$

Donde $n(E)$ es la densidad de estados electrónicos, número de estados electrónicos de conducción disponibles por unidad de energía, y v es la velocidad promedio del electrón. Ya que para el electrón libre $n(E)$ es proporcional a $E^{1/2}$, y v^2 es proporcional a E la ecuación se reduce a:

$$S = \frac{\pi^2 k^2 T}{3eE_F} \left(\frac{3}{2} + \frac{d \ln \tau(E)}{d \ln E} \right) \quad (11)$$

Consistente con la ecuación (9)

Particularmente para los materiales conocidos como metales nobles, metales como el oro, la plata y cobre, la ecuación se reduce a:

$$S \cong - \frac{\pi^2 k^2 T}{2eE_F} \quad (12)$$

Considerando la carga del electrón, se obtiene un S positivo.

El signo de S usualmente indica los portadores de carga mayoritarios en un sistema metálico, es decir, un signo positivo significa, en la mayoría de los casos, que los portadores dentro del metal son huecos; sin embargo para los metales nobles se obtiene un $S > 0$ (figura 1.6) a pesar de que los portadores mayoritarios son electrones [27]. Utilizando la relación entre la energía Fermi y los portadores de carga

$$E_F = \frac{h^2 (3n\pi^2)^{\frac{2}{3}}}{2m_e} \quad (13)$$

podemos reescribir la ecuación (12) quedando:

$$S \cong - \frac{\pi^2 k^2 m_e T}{eh^2 (3n\pi^2)^{\frac{2}{3}}} \quad (14)$$

Donde m_e es la masa del electrón, h es la constante de Planck dividida entre 2π , y de la cual se puede extraer el número de portadores de carga n utilizando valores experimentales de $S(T)$ [28].

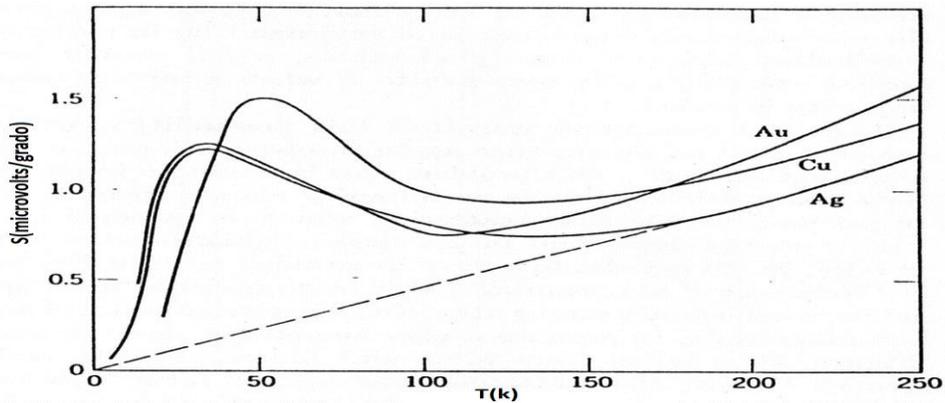


Figura 1.6. Poder termoeléctrico de metales nobles mostrando un valor positivo así como un gran cambio a bajas temperaturas debido al arrastre por fonones[28].

Capítulo 2 Desarrollo Experimental

2.1 Preparación del $TbNiC_{2-x}Si_x$

Las muestras usadas para el desarrollo de esta tesis fueron preparadas en un horno de arco, mezclando las cantidades estequiométricas de los elementos colocados en un crisol de Cobre, dentro de una cámara en una atmósfera de argón. Los materiales empleados fueron, Tb, Ni, C y Si en diferentes presentaciones; el níquel se utilizó en polvo y en trozos, el carbono se utilizó en polvo y en forma de hojuelas de grafito, el terbio solo fue utilizado en trozos.

Los elementos fueron fundidos en el horno de arco tratando de minimizar la pérdida de material. La pérdida de material en todas las muestras preparadas

fue menor al 10%. Las muestras se recocieron en el horno de arco varias veces con la finalidad de obtenerlas lo más homogéneas posible.

2.2 Caracterización del $\text{TbNiC}_{2-x}\text{Si}_x$

Para obtener información cristalográfica de las muestras se obtuvieron patrones de difracción de rayos X de cada una. Los patrones de difracción fueron obtenidos con un equipo de rayos x marca Siemens modelo D5000 usando radiación de Co K_α ($\lambda=1.78901 \text{ \AA}$). El patrón de difracción se obtuvo con variaciones del ángulo de a 1° por minuto en 2θ , en un intervalo de 15° a 120° . Las muestras fueron medidas tanto en bulto como en polvo. Las muestras en bulto se lijaron en una cara para dejar una superficie lo mas lisa posible. Las muestras en polvo se obtuvieron moliendo la muestra hasta lograr un polvo muy fino; es importante recalcar que la medición hecha en polvo da patrones más claros, se elimina mucho del “ruido” de fondo.

El programa de computadora Match fue utilizado para la identificación de las fases así como las impurezas registradas, usando la base de datos PDF-2 con información de 163835 compuestos diferentes.

2.3 Medición de resistencia eléctrica

La medición de resistencia eléctrica fue realizada con el método de las cuatro puntas, usando una corriente de 10 mA (30 mA en dos muestras), en un rango de temperatura desde 300 K hasta 77 K, utilizando un criostato con nitrógeno líquido como medio de enfriamiento. La muestra es colocada sobre una arcilla adherida a una base de cobre, la arcilla es buena conductora térmica pero mala conductora eléctrica, la muestra es instrumentada pegándole a cuatro alambres de cobre (calibre 40) mediante pintura de plata (Electrodag 502) y los otros extremos de los alambres son soldados (con aleación plomo-estaño) al dispositivo instrumentado de medida, figura 2.1, el cual es introducido en una cámara, figura 2.2, a la que se le hace vacío con

una bomba mecánica, donde se logra una presión de 10^{-3} milibars; la cámara está colocada dentro del Dewar que contiene nitrógeno líquido. La temperatura de la muestra es determinada utilizando un controlador de temperatura marca Lakeshore modelo 330, con una resistencia de platino como sensor y colocada en un extremo de la base de cobre. El valor de la resistencia es obtenida utilizando un nano voltímetro digital marca Agilent modelo 34420A.

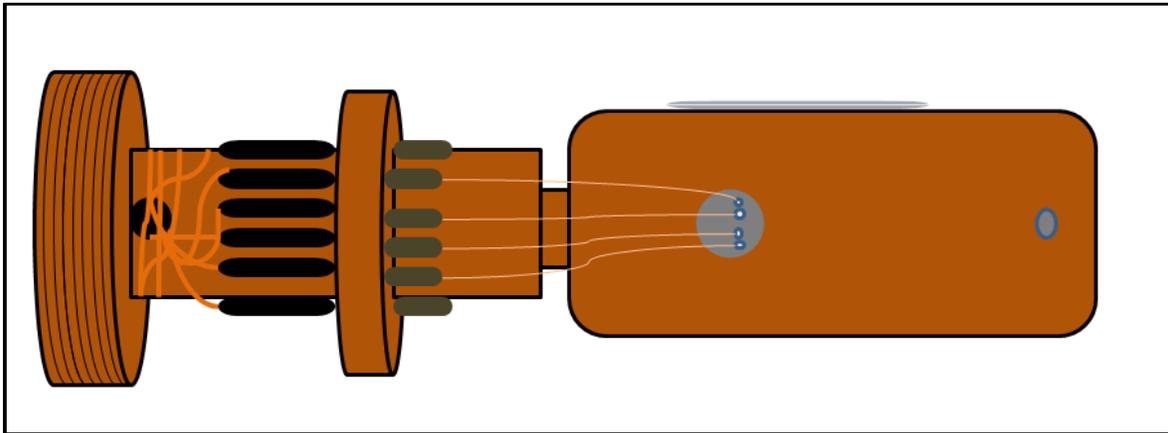


Figura 2.1. Equipo de medición de resistencia eléctrica.



- 1 Entrada del dispositivo
- 2 Válvula controlada por manija que separa la región en vacío de la atmósfera
- 3 Válvula para generar el vacío dentro de la cámara
- 4 Válvula para desalojo de N2
- 5 Cámara de vacío
- 6 Válvula de seguridad

Figura 2.2. Cámara de vacío donde se realizan las medidas de resistencia contra temperatura.

2.4 Medición de termopotencia

La termopotencia del material se mide con respecto a la termopotencia del oro (material de referencia). A la muestra se le instrumentan dos alambres de

oro de alta pureza (99.999% de pureza) y es colocada entre 2 láminas de zafiro, cada una instrumentada con un calefactor plano, los que se usan para generar un gradiente de temperatura constante y que para lograrlo tienen que alternarse con el tiempo. El gradiente de temperatura se mide con un termopar diferencial mientras que la temperatura del sistema se determina con un diodo de silicio. La determinación del poder termoeléctrico es la razón entre el termovoltaje desarrollado en los extremos de la muestra y en el termopar diferencial; entre el gradiente de temperatura aplicado en los extremos de esta. Se conoce la termopotencia absoluta del termopar diferencial y el de los alambres de oro. La contribución de los alambres de oro al coeficiente Seebeck se sustrae de la medición.

Es importante mencionar que la medida se hace a circuito abierto, sin corriente eléctrica pasando a través de la muestra, ya que de este modo no hay pérdidas resistivas ni calentamiento de Joule, ni calentamiento y enfriamiento de Peltier en las juntas del termopar. Lo que se mide es la magnitud del gradiente de temperatura en los extremos de la muestra y no su distribución en el material. Es gracias a estas características que la medida no está limitada por la resistencia de contactos ni depende de la geometría de la muestra, lo cual facilita considerablemente su medición.

El dispositivo experimental empleado en las mediciones de termopotencia fue construido en base a la idea de Chaikin y Kwak [29,30]. Cuenta con un reservorio térmico y una pantalla de radiación. El reservorio térmico está formado por un bloque de cobre libre de oxígeno. Por este bloque pasan todos los conductores termalizándose a la misma temperatura y así evitando la aparición de termovoltajes parásitos (figura 2.3). En la parte plana del bloque está colocada una lamina de baquelita de $2 \times 14 \times 28 \text{ mm}^3$ como sustrato, sobre las que se adhieren dos laminas de zafiro de $0.5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ separadas 2 mm entre si, donde dos calefactores planos generan el gradiente de temperatura. En los extremos de las láminas de zafiro se

adhieren láminas delgadas de oro que mejoran la homogeneidad térmica y donde se pegan las juntas del termopar diferencial con barniz y una capa intermedia de papel de arroz. Para su anclaje térmico los alambres de oro y los alambres del termopar fueron soldados sobre postes de cobre inmersos en el bloque. Las muestras utilizadas fueron de forma irregular (como ya se menciona este arreglo no depende de la geometría de la muestra), fueron colocadas sobre las bases de zafiro ancladas a ellas con pintura de plata, y en sus extremos fueron adheridos los alambres de oro también con pintura de plata. El voltaje inducido por el gradiente de temperatura se mide en los dos alambres de oro pegados en los extremos de la muestra. El contacto térmico entre los componentes se hace con barniz Oxford (GE 7031). El reservorio térmico está pegado a una masa cilíndrica de cobre de dimensiones relativamente grandes, que hace las funciones de sumidero térmico manteniendo una distribución homogénea de temperatura en el sistema y la pantalla de radiación, por lo que se mantiene el equilibrio térmico durante la medición.

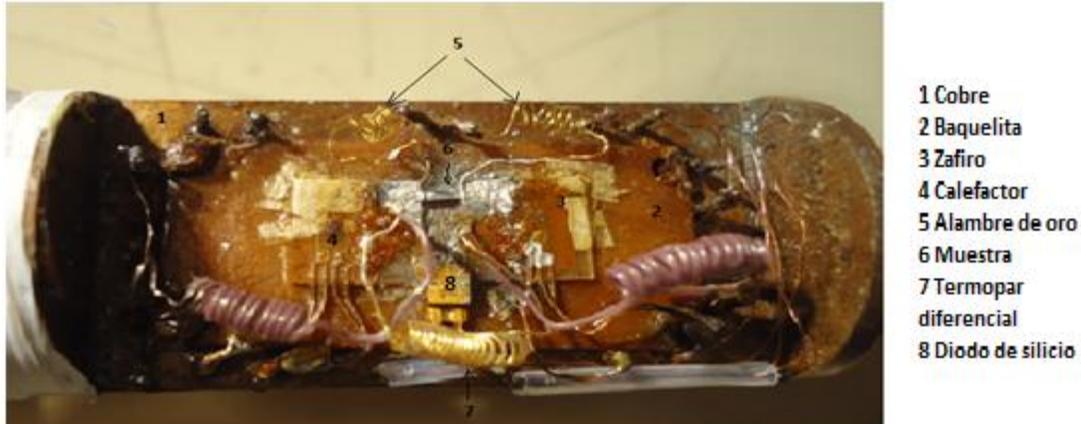


Figura 2.3. Equipo de medición del poder termoeléctrico.

Todo el sistema se introduce en una cámara de vacío metálica, que a su vez está contenida dentro de otras dos cámaras. La cámara interna está destinada para el uso de helio líquido y la más externa para el uso de nitrógeno líquido. En estos experimentos solo se utilizó nitrógeno líquido por lo que la cámara interna solo contenía aire, que al condensarse debido al

enfriamiento por el nitrógeno líquido, genera un vacío dentro de la cámara, lo que permitía una variación de temperatura aun más lenta en la muestra.

El equipo para generar el gradiente de temperatura consta de una fuente de poder de 12 volts y un generador de funciones los cuales alimentan de corriente a los calefactores. Un divisor de señal divide la señal en dos, con una diferencia de fase de 180° , una de las señales llega primero a un calefactor y después al otro, por lo que un extremo de la muestra se calienta mientras que el otro no. Se utiliza una señal cuadrada de 0.066 Hz y una amplitud que se varía para mantener un gradiente de temperatura de 1 K. Para la medición de los termovoltajes se utilizaron 2 multimetros marca Hewlett Packard modelo 3478A, para la medición de temperatura se utilizó el mismo controlador de temperatura que en la medida de resistencia.

Los datos experimentales son recopilados en un programa hecho en Lab View, el cual despliega en el monitor los cambios de potencial, tanto de la muestra como del termopar, el cambio de temperatura por unidad de tiempo y el valor de la termopotencia en función de la temperatura.

Capítulo 3 Resultados y discusión

El compuesto TbNiC_2 , al igual que los formados por otras tierra raras, presenta diferentes propiedades, en este capítulo nos concentramos en la formación de la ODC, los efectos que produce en la medida de resistencia y termopotencia del material y la evolución de estos conforme se modifica la estequiometría.

Las diferentes estequiometrías se presentan una a una, empezando con TbNiC_2 hasta llegar a $\text{TbNiC}_{1.70}\text{Si}_{0.30}$, sustitución máxima que se trabajó, mostrando los patrones de difracción de rayos x, las medidas de resistencia eléctrica y las medidas de termopotencia realizadas para cada compuesto. En las medidas de termopotencia se realizó un suavizado de los datos por medio del programa Origin, las medidas tienen una desviación máxima de $\pm 0.1 \mu\text{V/K}$, valor que se considera el error en la medida.

3.1 TbNiC_2

La figura 3.1 muestra el patrón de difracción de rayos x para este compuesto, donde podemos observar una fase única así como los índices de Miller de los planos del compuesto. La figura 3.2 muestra la medida de resistencia contra temperatura, se observa una anomalía en la resistencia aproximadamente a 250K la cual es atribuida a la formación de la onda de densidad de carga que causa una transición metal-aislante debido a la transición de Peierls. La figura 3.3 muestra la medida de termopotencia, se observa un valor cerca de $1.6 \mu\text{V/K}$ a 279 K y una disminución conforme se reduce la temperatura. Sin embargo el cambio en la pendiente es apenas perceptible al momento de presentarse la ODC, también podemos observar un valor de termopotencia muy pequeño para la región $T < 250 \text{ K}$ lo cual es consistente con el valor de la termopotencia en metales, sin embargo en esta región la gráfica de ρ Vs T muestra un comportamiento tipo semiconductor o

aislante, lo que nos muestra que a pesar de tener graficas similares, un semiconductor y un material con ODC, tienen diferencias muy marcadas como pueden ser el tamaño y el origen de la brecha o medidas termoelectricas. También se puede observar un cambio de signo en el valor de la termopotencia, este cambio empieza cerca de los 160 K y se mantiene oscilante alrededor del cero hasta cerca de los 130 K. Suponiendo que el signo de la termopotencia indica el tipo de portadores de carga se puede decir que entre 130 K y 160 K el número de electrones y de huecos son similares. A temperaturas menores de 130 K la termopotencia se mantiene con signo negativo hasta el final de la medida (85 K).

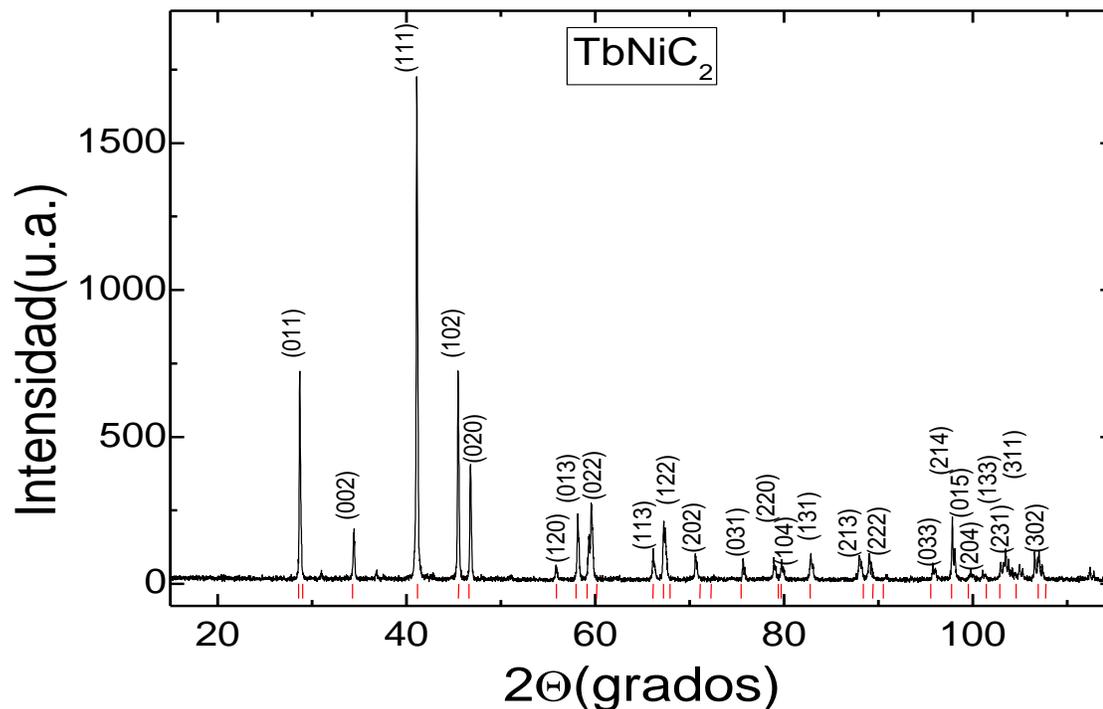


Figura 3.1. Patrón de difracción de TbNiC₂ mostrando los índices de Miller de los diferentes planos del compuesto, las líneas indican la localización reportada de los picos del compuesto.

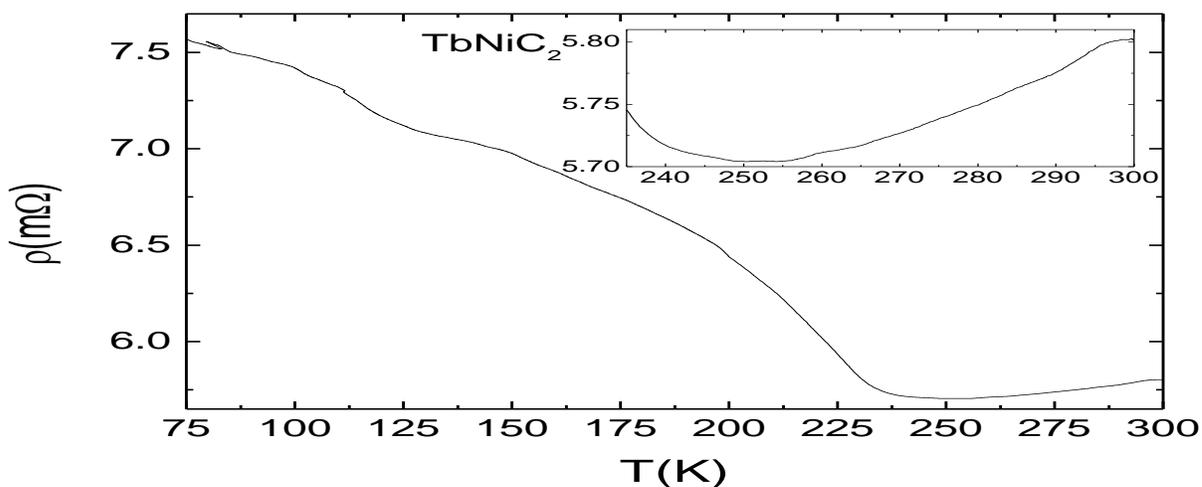


Figura 3.2. Resistencia dependiente de temperatura $\rho(T)$ de TbNiC_2 . La gráfica interior muestra una ampliación de la región 300K-235 K.

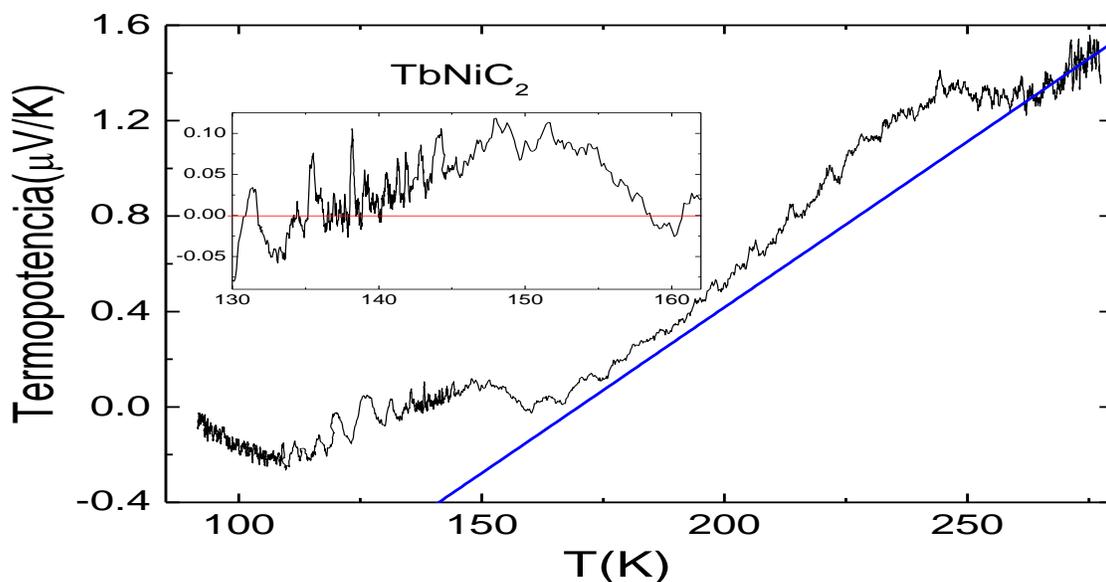


Figura 3.3. Termopotencia dependiente de temperatura de TbNiC_2 . Se muestra la medida mientras se enfría la muestra, la línea es un ajuste lineal de los datos. La gráfica interior muestra una ampliación de la región 162K-130 K con una línea marcando el cero.

Una vez obtenida la fase principal se procedió a crear nuevas muestras con diferentes estequiometrias tratando de introducir silicio a las nuevas estructuras de forma gradual.

3.2 TbNiC_{1.95}Si_{0.05}

En la figura 3.4 se presenta el patrón de difracción de rayos x mostrando la fase principal, sin embargo se observa la presencia de una cantidad pequeña impureza. La figura 3.5 muestra la medida de resistencia contra temperatura donde se puede observar la formación de la ODC sin embargo esta se presenta a una temperatura un poco menor, cerca de 245 K además de que no es tan marcada como en el caso anterior ya que la resistencia vuelve a presentar un comportamiento metálico rápidamente. La medida de termopotencia está presente en la figura 3.6, en esta muestra ya no se observa un cambio de pendiente al inicio de la medida, además de que la gráfica toma solo valores positivos a diferencia de la estequiometría anterior.

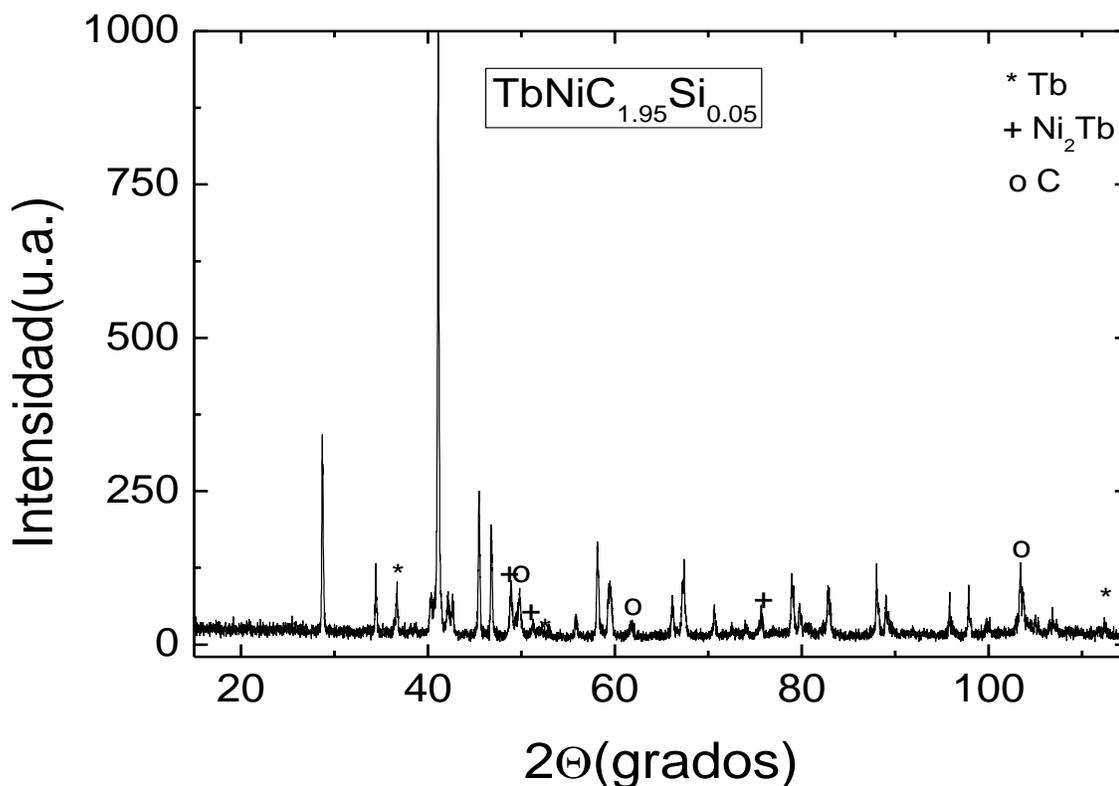


Figura 3.4. Patrón de difracción de rayos x de TbNiC_{1.95}Si_{0.05}. Los símbolos indican las impurezas observadas en este compuesto.

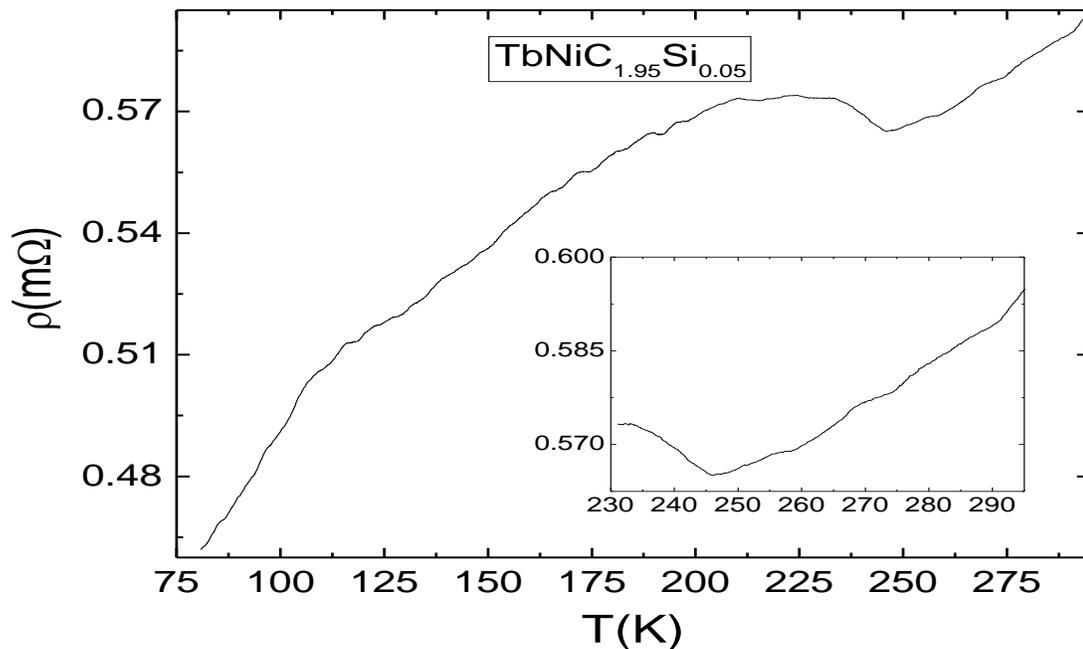


Figura 3.5. Resistencia dependiente de temperatura $\rho(T)$ de $\text{TbNiC}_{1.95}\text{Si}_{0.05}$. La gráfica interior muestra una ampliación de la región 295K-230 K.

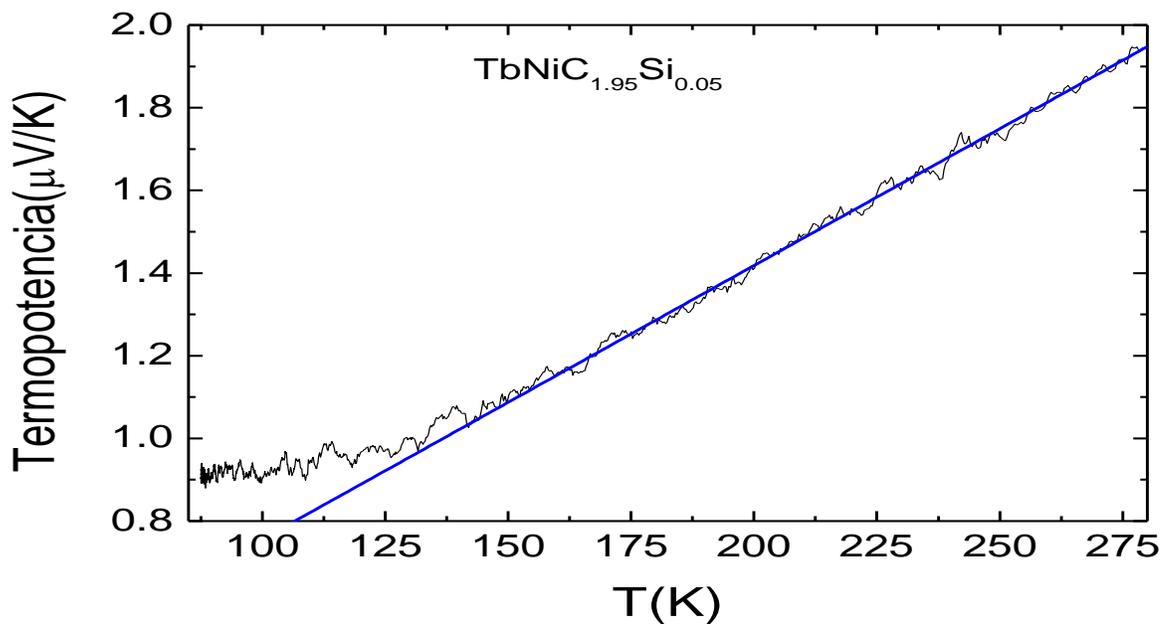


Figura 3.6. Termopotencia dependiente de temperatura de $\text{TbNiC}_{1.95}\text{Si}_{0.05}$. Se muestra la medida mientras se enfría la muestra, la línea es un ajuste lineal de los datos.

3.3 TbNiC_{1.85}Si_{0.15}

En esta estequiometría se observa un patrón de difracción limpio (figura 3.7) donde se puede afirmar que arriba del 90% del patrón pertenece a la fase TbNiC₂ más unos picos muy pequeños. La medida de resistencia contra temperatura muestra la aparición de la ODC cerca de los 235 K la cual se pierde rápidamente volviendo a un comportamiento metálico (figura 3.8), lo cual es consistente con la medida de termopotencia que se muestra en la figura 3.9, la cual es muy similar a la anterior ya que no muestra cambio de pendiente asociado a la ODC y toma solo valores positivos.

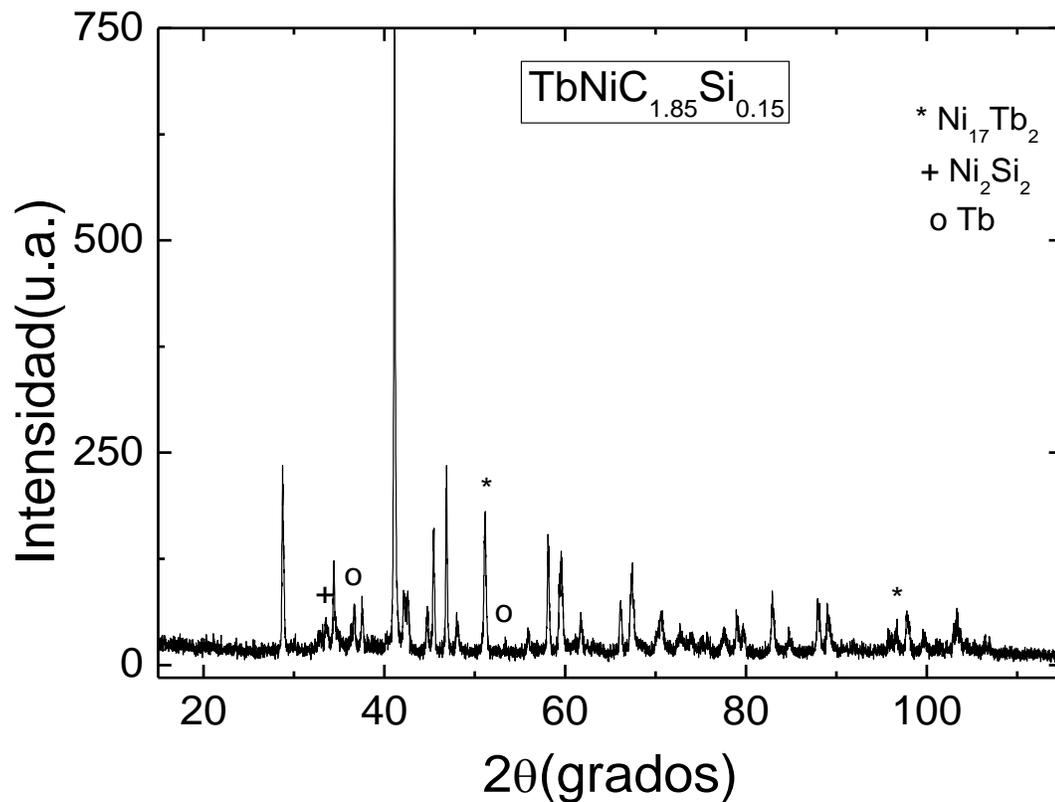


Figura 3.7. Patrón de difracción de rayos x de TbNiC_{1.85}Si_{0.15}.

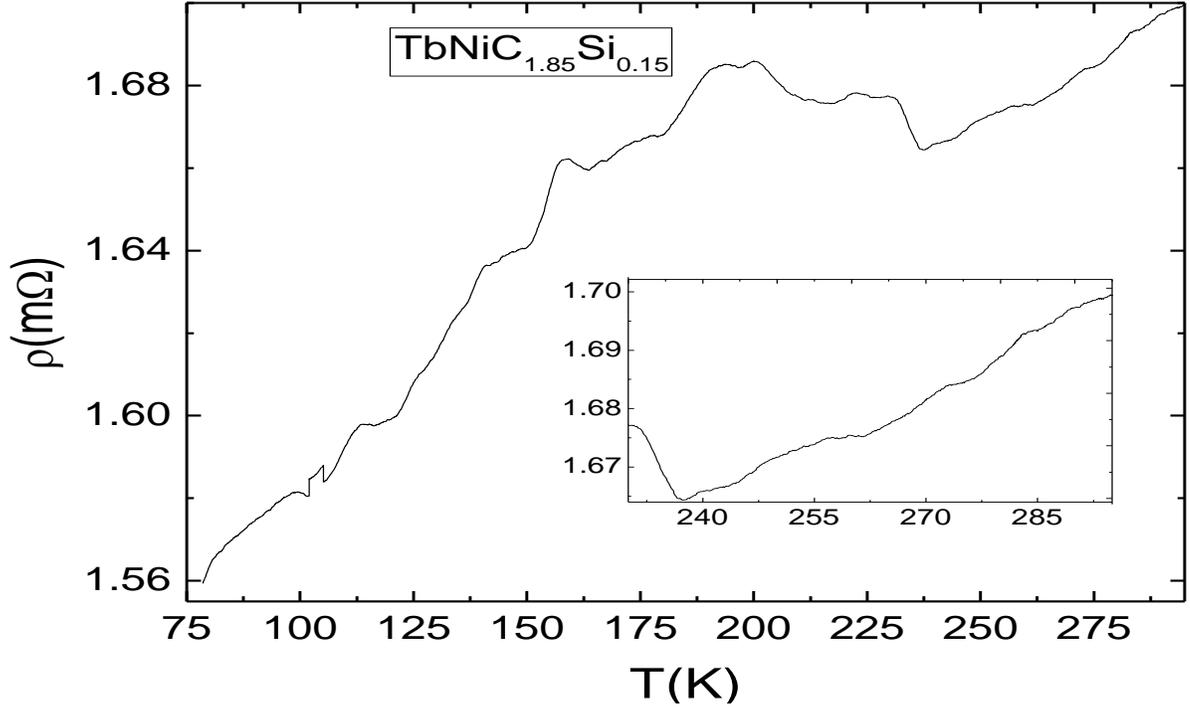


Figura 3.8. Resistencia dependiente de temperatura $\rho(T)$ de $\text{TbNiC}_{1.85}\text{Si}_{0.15}$. La gráfica interior muestra una ampliación de la región 295K-230 K.

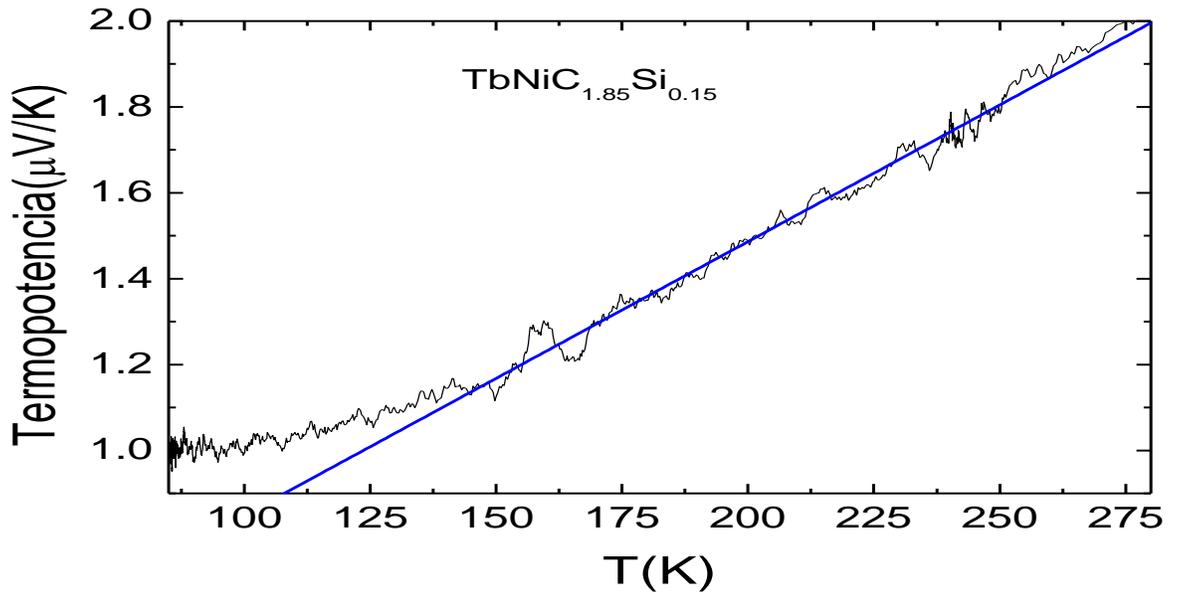


Figura 3.9 Termopotencia dependiente de temperatura de $\text{TbNiC}_{1.85}\text{Si}_{0.15}$. Se muestra la medida mientras se enfría la muestra, la línea es un ajuste lineal de los datos.

3.4 TbNiC_{1.80}Si_{0.20}

En este compuesto los rayos x muestran pocas impurezas presentes (figura 3.10) además de que, a diferencia de la estequiometría anterior, aquí no se presentan impurezas de silicio por lo que se puede suponer que todo este elemento se integró a la fase. La medida de resistencia contra temperatura mostrada en la figura 3.11 muestra la ODC pero esta se presenta a una temperatura mucho más baja que en las anteriores, la onda se presenta debajo de 210 K, además de que no regresa rápidamente al comportamiento metálico como el caso anterior, la resistencia solo empieza a disminuir conforme se disminuye la temperatura hasta después de los 130 K. La termopotencia muestra una pequeña disminución a 279 K cerca de 0.2 $\mu\text{V}/\text{K}$ menos que las anteriores pero se mantiene sin cambio de pendiente aparente siguiendo un comportamiento lineal figura 3.12.

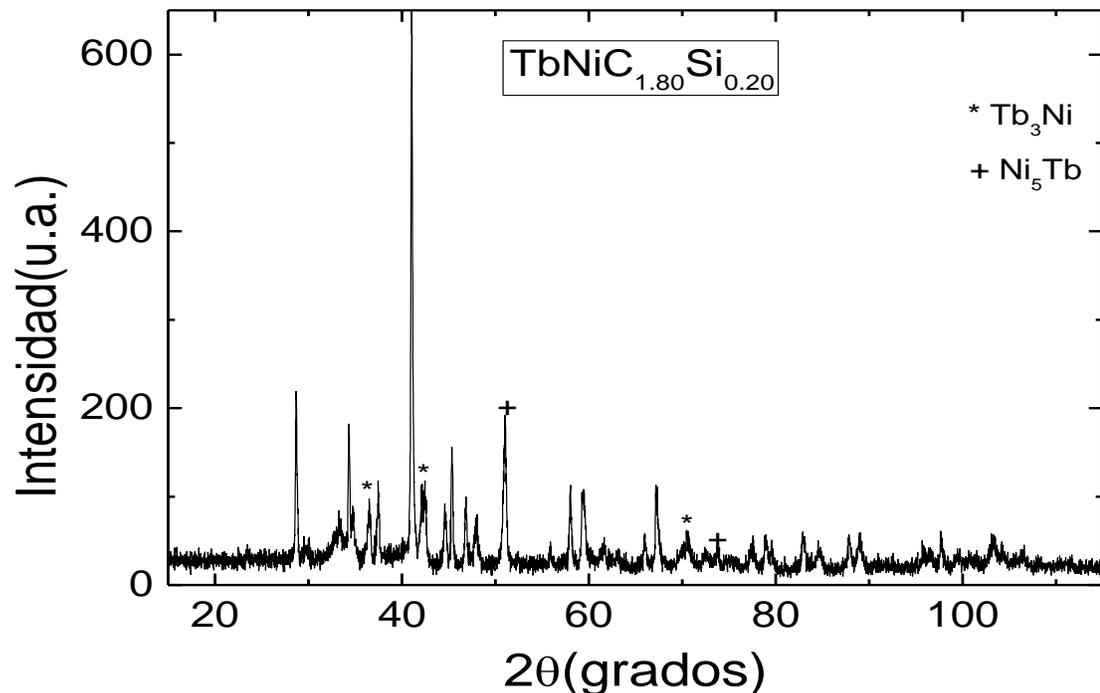


Figura 3.10. Patrón de difracción de rayos x de TbNiC_{1.80}Si_{0.20}.

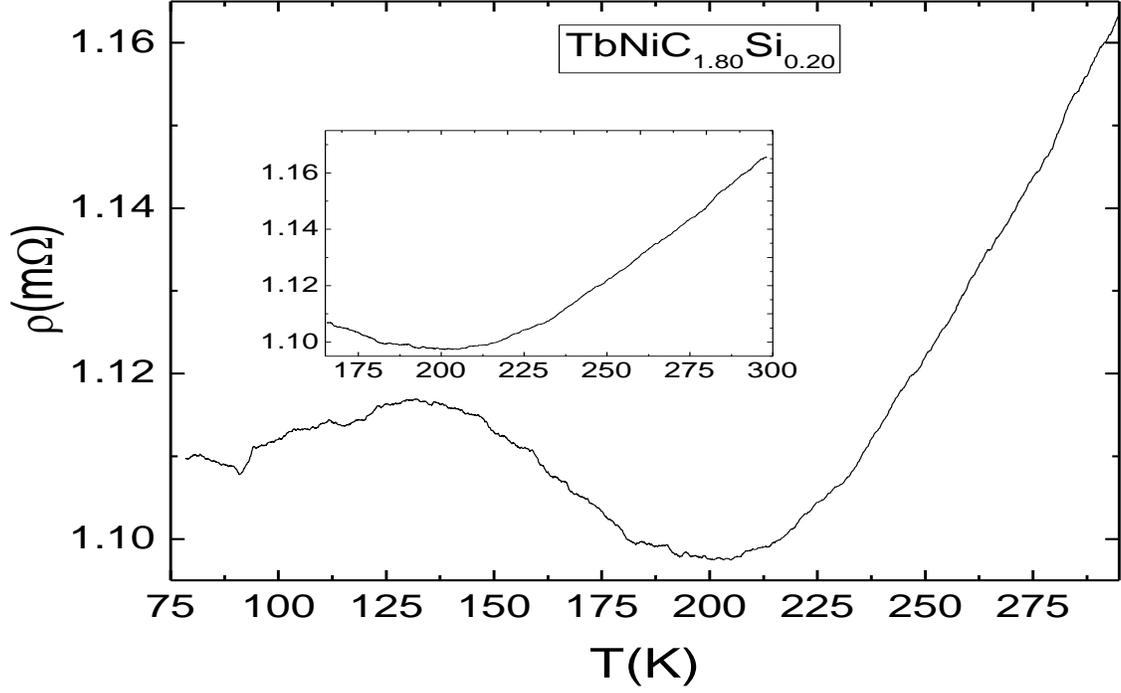


Figura 3.11. Resistencia dependiente de temperatura $\rho(T)$ de $\text{TbNiC}_{1.80}\text{Si}_{0.20}$. La gráfica interior muestra una ampliación de la región 300K-165 K.

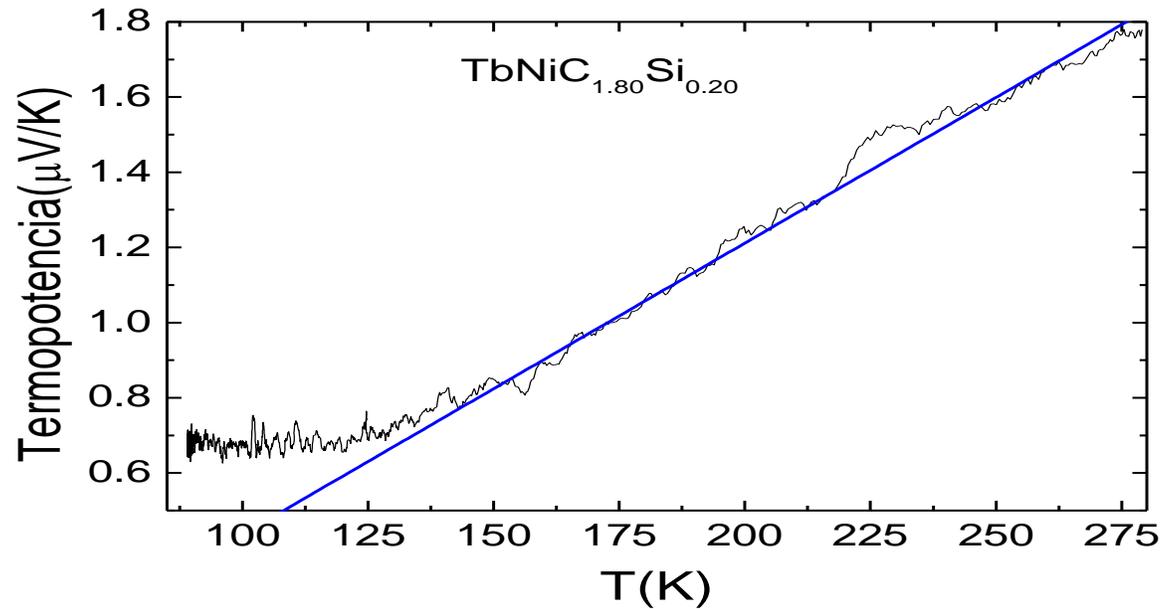


Figura 3.12. Termopotencia dependiente de temperatura de $\text{TbNiC}_{1.80}\text{Si}_{0.20}$. Se muestra la medida mientras se enfría la muestra, la línea es un ajuste lineal de los datos.

3.5 TbNiC_{1.75}Si_{0.25}

En esta estequiometría el patrón de difracción de los rayos x muestra una nueva fase entre Tb, Ni y Si, lo que nos hace suponer que el límite de solubilidad del material fue alcanzado por lo que para esta concentración de Si, y mayores, el Si empieza a formar su propia fase (figura 3.13). La medida de $\rho(T)$ presenta una variación lineal hasta cerca de los 190 K, a esta temperatura se presenta un ligero incremento en la resistencia acompañado de un cambio de pendiente que se mantiene hasta cerca de los 150 K. A temperaturas menores la resistencia vuelve a disminuir en forma lineal con una pendiente similar a la que se tenía en la región $T > 190 K$ (figura 3.14). La termopotencia del TbNiC_{1.75}Si_{0.25} es aún menor que las anteriores compuestos a 279 K ($1.5\mu\text{V/K}$), además de que presenta un cambio notable de la linealidad cerca de los 120 K fenómeno que solo se veía tan marcado en la muestra con $X = 0$. (Figura 3.15)

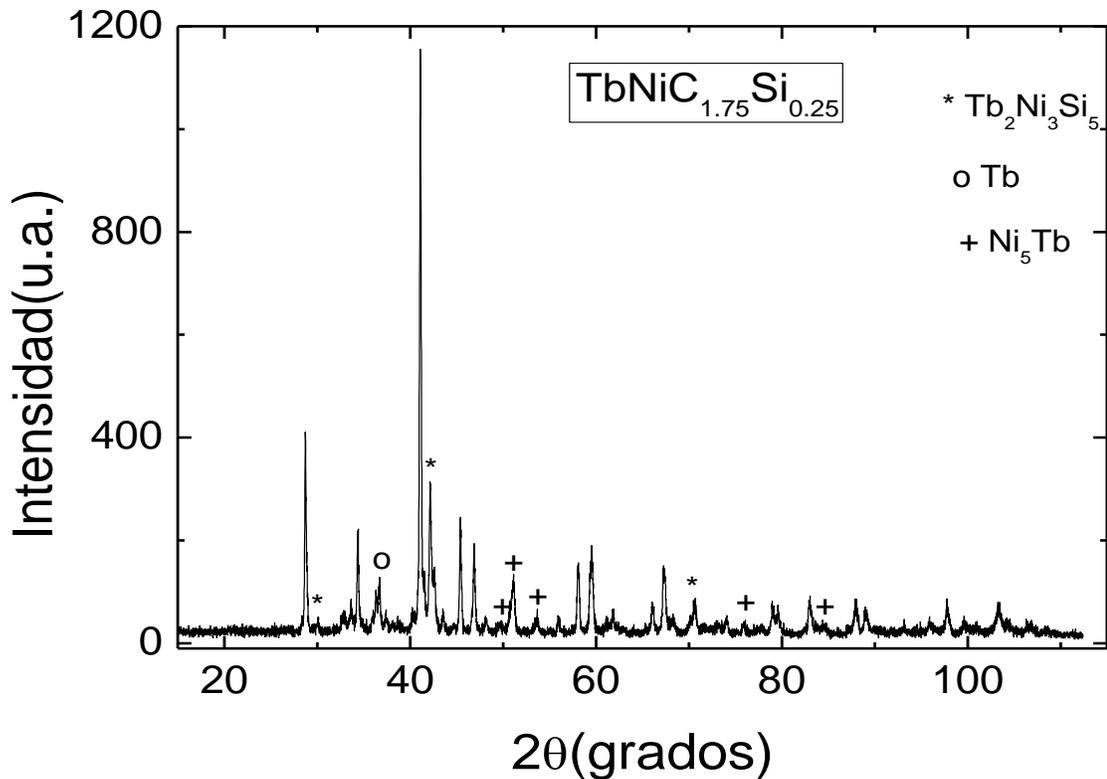


Figura 3.13. Patrón de difracción de rayos x de TbNiC_{1.75}Si_{0.25}.

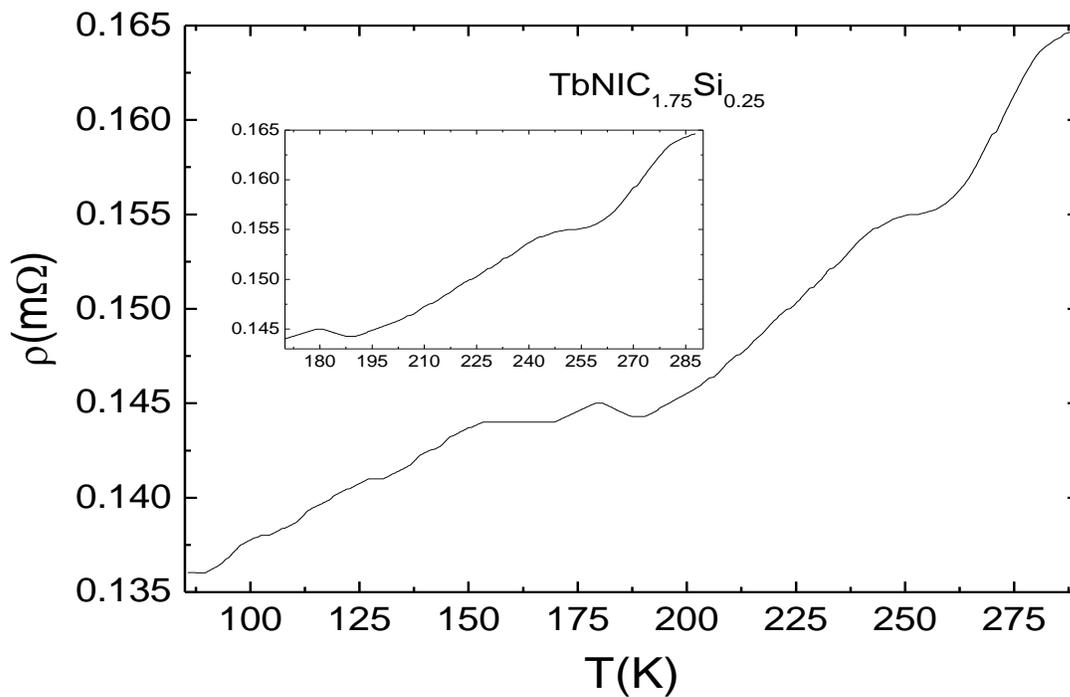


Figura 3.14. Resistencia dependiente de temperatura $\rho(T)$ de $\text{TbNiC}_{1.75}\text{Si}_{0.25}$. La gráfica interior muestra una ampliación de la región 295K-180 K.

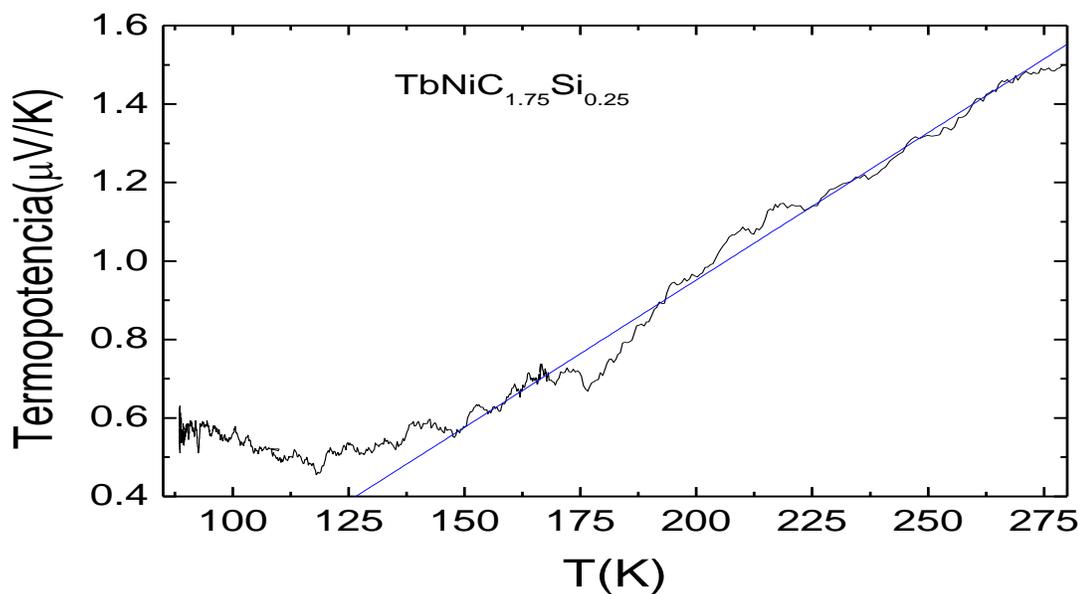


Figura 3.15. Termopotencia dependiente de temperatura de $\text{TbNiC}_{1.75}\text{Si}_{0.25}$. Se muestra la medida mientras se enfría la muestra, la línea es un ajuste lineal de los datos.

3.6 TbNiC_{1.70}Si_{0.30}

Los rayos x para esta estequiometría muestran claramente la presencia de TbNi₂Si₂ dentro del material, que confirma la suposición anterior de que se alcanzó el límite de solubilidad de Si dentro de la estructura TbNiC₂, por lo que a concentraciones ligeramente mayores de silicio ya no se obtendrían cambios en la estructura de TbNiC₂ (figura 3.16). La medida de resistencia muestra un comportamiento lineal como función de la temperatura hasta cerca de 190 K, en donde se observa un cambio en la pendiente de la curva, dicho cambio se mantiene hasta llegar cerca de los 130 K donde la resistencia vuelve a disminuir en forma lineal al disminuir la temperatura (figura 3.17). La medida de termopotencia muestra el valor más alto a los 279 K, cerca de 2.2 $\mu\text{V}/\text{K}$, lo que se podría atribuir a contribuciones hechas por la nueva fase del silicio. (Figura 3.18)

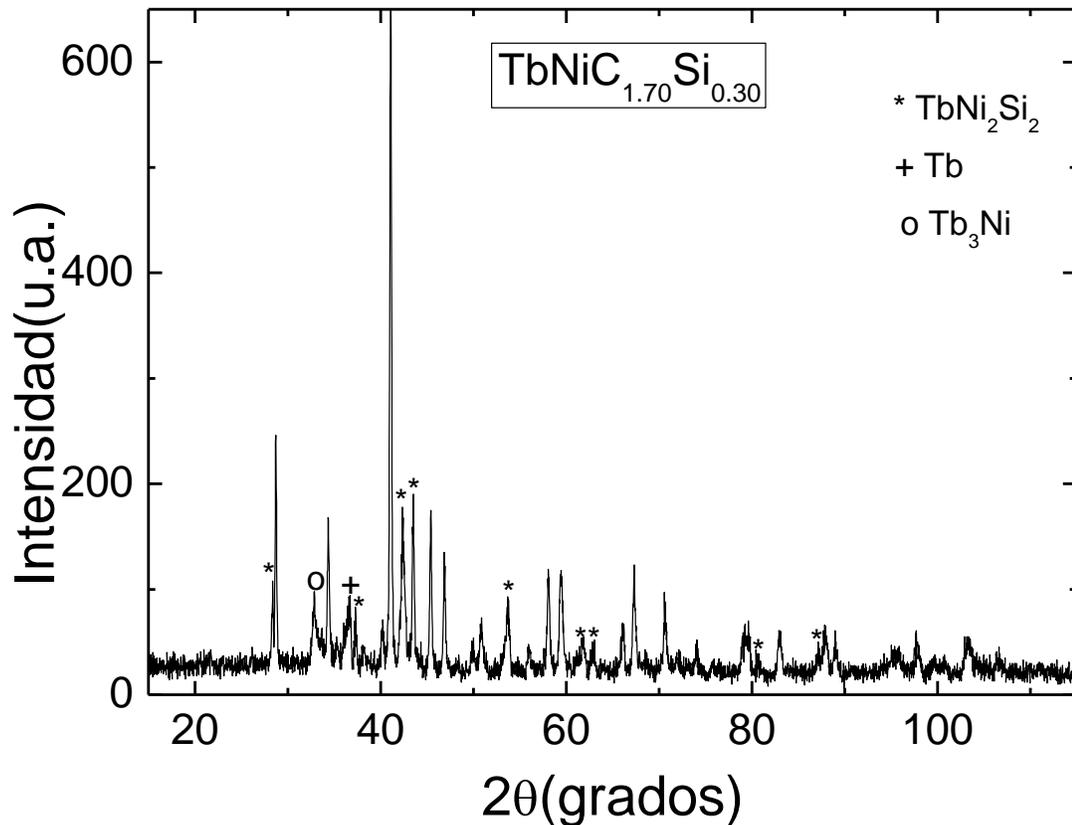


Figura 3.16. Patrón de difracción de rayos x de TbNiC_{1.70}Si_{0.30}

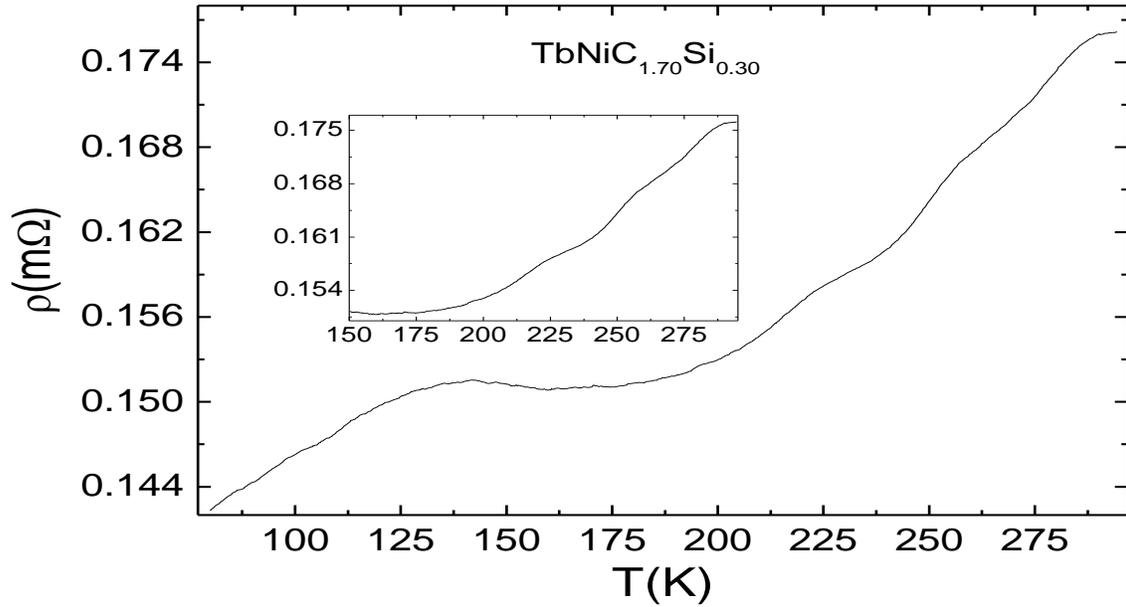


Figura 3.17. Resistencia dependiente de temperatura $\rho(T)$ de $\text{TbNiC}_{1.70}\text{Si}_{0.30}$. La gráfica interior muestra una ampliación de la región 295K-170 K.

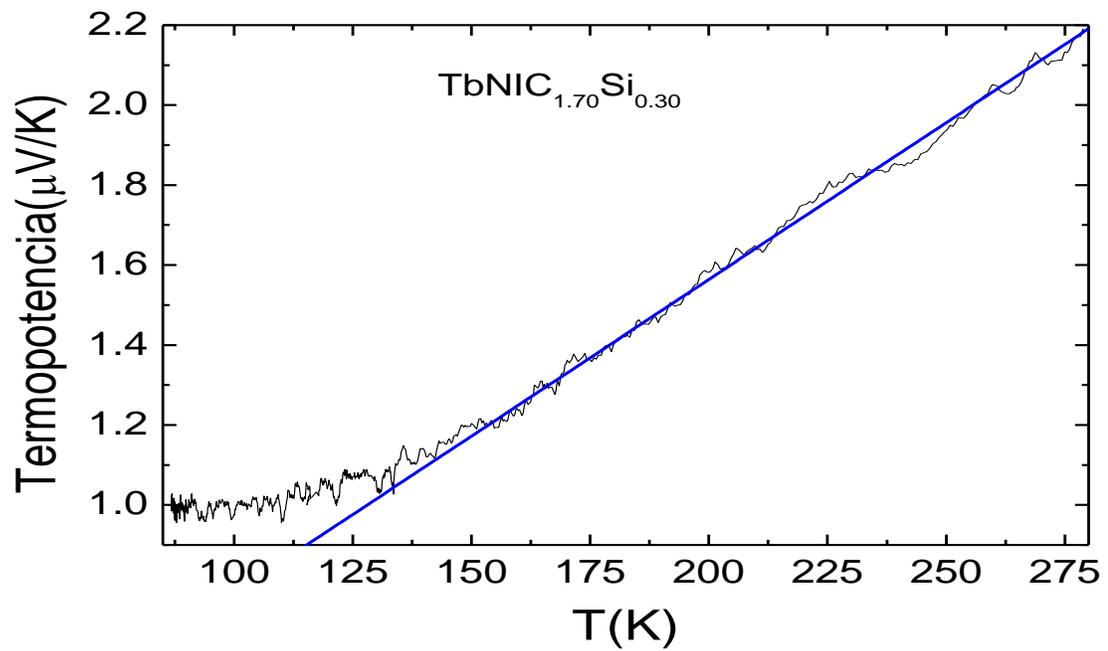


Figura 3.18. Termopotencia dependiente de temperatura de $\text{TbNiC}_{1.70}\text{Si}_{0.30}$. Se muestra la medida mientras se enfría la muestra, la línea es un ajuste lineal de los datos.

Para comparar el efecto de la introducción de Si en TbNiC_2 en la figura 3.19 se presentan los patrones de difracción del $\text{TbNiC}_{2-x}\text{Si}_x$. Aparentemente la única diferencia entre los diferentes patrones son las impurezas que se van presentando, sin embargo un estudio más detallado muestra un corrimiento de los picos en ambas direcciones, siendo el corrimiento mayor entre los ángulos 45 y 48 (figura 3.20). Con ayuda de la ley de Bragg podemos calcular la distancia entre planos del compuesto para el par de picos mostrados en la figura 3.20, que corresponde a los planos (102) y (020), los resultados se muestran en la tabla 1. Analizando los datos de la tabla 1 observamos pequeñas diferencias entre los planos conforme varía la concentración de Si por lo que se puede afirmar, tanto del corrimiento de los picos en el patrón de difracción de rayos x como la alteración en la distancia interplanar, que la estructura del compuesto se ve ligeramente distorsionada conforme aumenta la cantidad de silicio, probablemente esto se deba a que el silicio (con un radio atómico mayor) toma los lugares del carbono y de esta manera reacomoda la celda unitaria. La excepción es para las últimas dos estequiometrías, $X=0.25$ y $X=0.30$, ya que estas no muestran cambios en el ángulo correspondiente a sus picos (figura 3.21) lo que confirma que a pesar de tener una mayor cantidad de silicio este ya no puede entrar a la estructura del TbNiC_2 por lo que el exceso de este material se combina con Tb y Ni para formar otra fase.

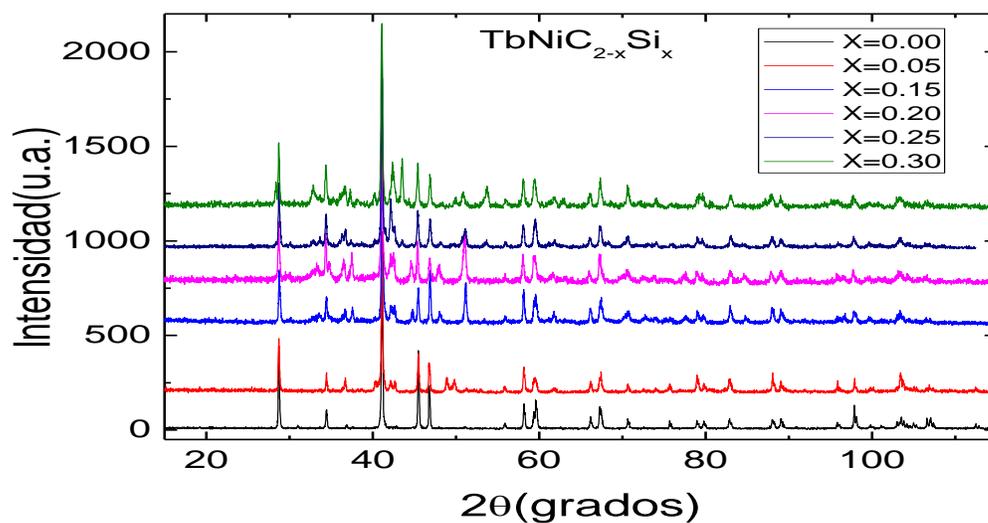


Figura 3.19. Patrón de difracción de rayos x de $TbNiC_{2-x}Si_x$

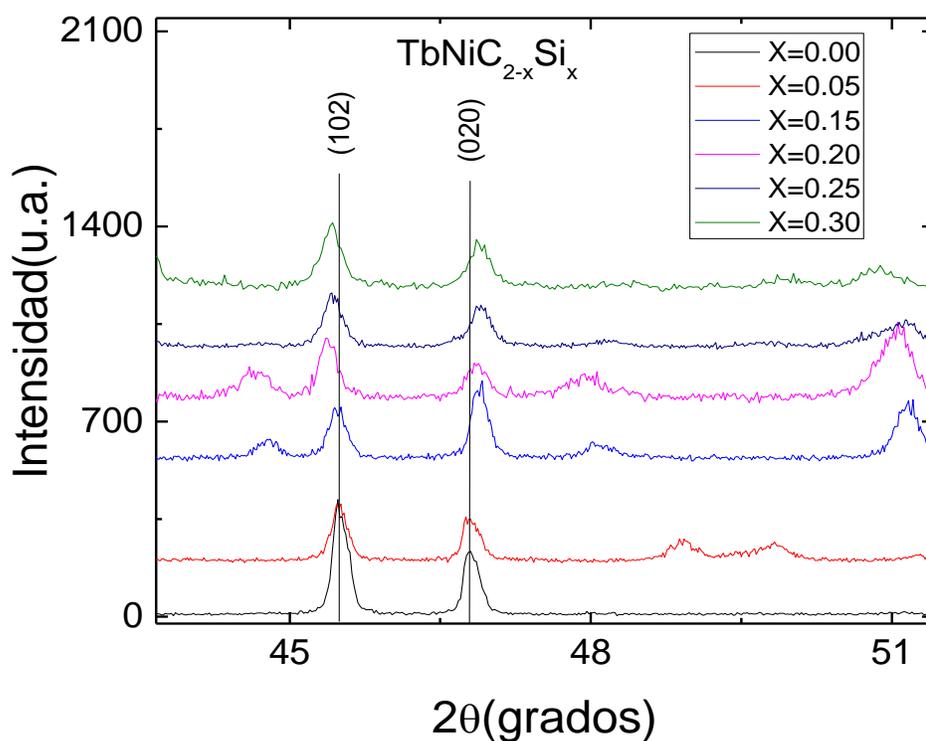


Figura 3.20. Patrón de difracción de $TbNiC_{2-x}Si_x$ donde se observa un corrimiento de los picos en ambas direcciones.

Tabla 1. Distancia interplanar para los planos (102) y (020) de los diferentes compuestos, obtenidos de los patrones de difracción de rayos x mediante el uso de la ley de Bragg.

Compuesto	2θ (grados)	Distancia interplanar(Å)	2θ (grados)	Distancia interplanar(Å)
TbNiC ₂	45.49	2.313	46.78	2.253
TbNiC _{1.95} Si _{0.05}	45.49	2.313	46.76	2.254
TbNiC _{1.85} Si _{0.15}	45.44	2.316	46.90	2.247
TbNiC _{1.80} Si _{0.20}	45.39	2.318	46.86	2.249
TbNiC _{1.75} Si _{0.25}	45.42	2.316	46.90	2.247
TbNiC _{1.70} Si _{0.30}	45.42	2.316	46.90	2.247

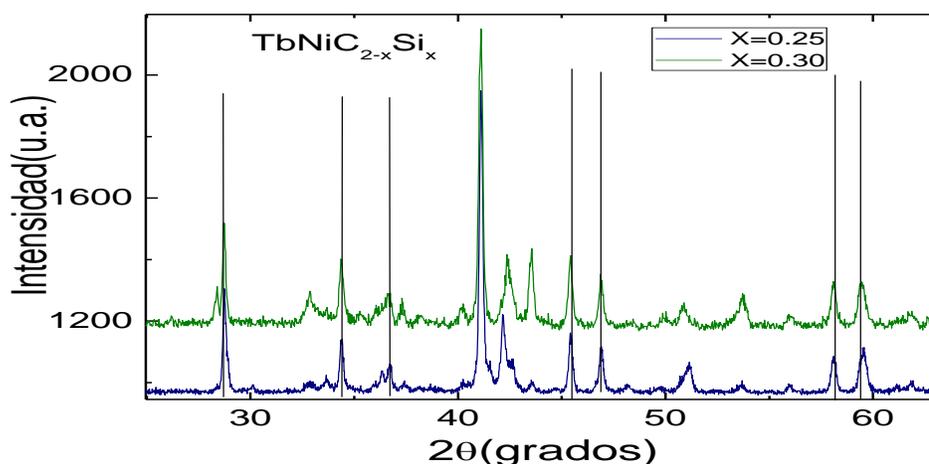


Figura 3.21. Patrón de difracción de rayos x para las dos concentraciones mayores de silicio, donde se observa una gran similitud entre ellas para la fase TbNiC₂

Observando la figura 3.22 y los valores de la tabla 2 se puede suponer que la onda de densidad de carga se ve afectada por la presencia de silicio en la estructura, lo que sugiere que la formación de la ODC es debida solo al carbono, por lo que es de esperar que al realizar la sustitución completa la nueva estructura no muestre ODC como ya ha sido reportado en otros trabajos [31].

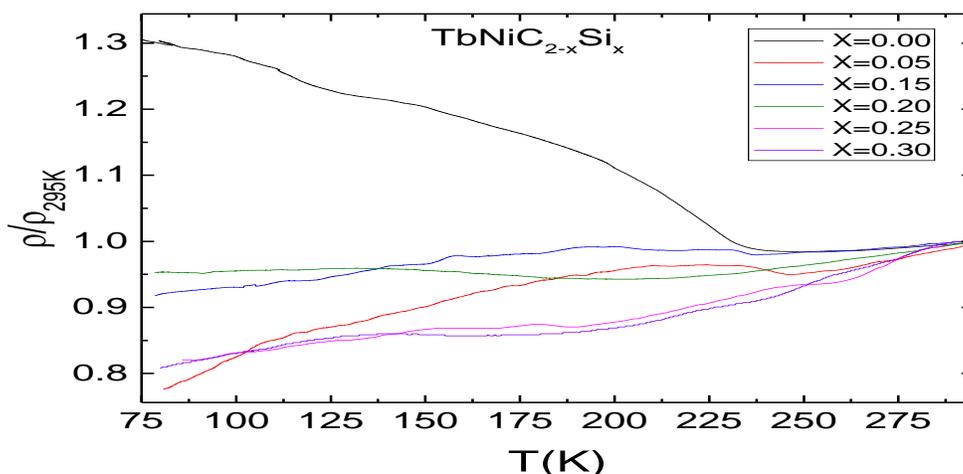


Figura 3.22. Resistencias contra temperatura de $\text{TbNiC}_{2-x}\text{Si}_x$ normalizadas con el valor de la resistencia medida a 295 K.

Tabla 2. Valores en los que se registra la onda de densidad de carga obtenidos de las medidas de resistencia contra temperatura.

Compuesto	T_{ODC} (K)
TbNiC_2	250
$\text{TbNiC}_{1.95}\text{Si}_{0.05}$	245
$\text{TbNiC}_{1.85}\text{Si}_{0.15}$	235
$\text{TbNiC}_{1.80}\text{Si}_{0.20}$	200
$\text{TbNiC}_{1.75}\text{Si}_{0.25}$	---
$\text{TbNiC}_{1.70}\text{Si}_{0.30}$	---

La tabla 3 muestra los valores de σ de las muestras $\text{TbNiC}_{2-x}\text{Si}_x$, obtenidos mediante las relaciones de Kelvin y los resultados experimentales de $S(T)$, donde se utilizó el ajuste lineal de los datos para obtener el valor de $\frac{dS}{dT}$. De los resultados podemos observar una clara disminución de σ al incluir silicio en la estructura, bajando su valor a más de la mitad con solo $x = 0.05$ y llegando al valor mínimo de $1.73 \mu\text{V/K}$ en $x = 0.15$ para proseguir con un comportamiento aparentemente oscilante alrededor de $2.1 \mu\text{V/K}$.

La tabla 4 muestra valores de σ reportados para diferentes elementos [28], incluyendo metales nobles y metales de transición. Comparando los valores obtenidos de σ con los valores de la tabla 4 notamos una gran diferencia en el valor para los compuestos $\text{TbNiC}_{2-x}\text{Si}_x$ comparado con el de uno de sus componentes, (Ni), además no parece mostrar relación con los otros elementos, el valor mas aproximado al obtenido es el de los metales nobles particularmente el oro, sin embargo las similitudes entre estos materiales termina ahí ya que el comportamiento que presenta el $\text{TbNiC}_{2-x}\text{Si}_x$ es muy diferente al que presentan los metales nobles. Lo que podemos observar de las medidas de termopotencia (figura 3.23) es el mismo orden de magnitud de los metales, alrededor de 1 ó 2 $\mu\text{V}/\text{K}$, pero con el signo inverso lo que nos hace suponer, a diferencia de los metales, que los portadores de carga mayoritarios son huecos.

Observando la figura 3.23 podemos notar que la única gráfica que presenta cambio de signo es $X = 0$ lo que nos hace suponer que los portadores de carga mayoritarios pasan de ser huecos a ser electrones, mientras que para $X \neq 0$ los portadores mayoritarios son solo huecos. También podemos observar un ligero cambio de la linealidad para las muestras con $X \neq 0$, alrededor de los 110 K, de $S(T)$ predicha para los metales nobles con la ecuación (12). Este cambio en la linealidad podría atribuirse a los efectos producidos por el arrastre por fonones lo que supondría un incremento de $S(T)$ hasta llegar a un máximo cerca de los 40 ó 50 K como sucede con los metales nobles, sin embargo tal afirmación no puede hacerse con seguridad la única manera de confirmar o descartar tal suposición sería realizando la medida de $S(T)$ a temperaturas mucho menores que las alcanzadas en este trabajo.

Tabla 3. Valor del calor de Thomson σ ($\mu\text{V/K}$) de $\text{TbNiC}_{2-x}\text{Si}_x$ a 273 K obtenido de los ajustes lineales de los resultados experimentales de $S(T)$.

Compuesto	σ ($\mu\text{V/K}$)	Error ($\mu\text{V/K}$)
TbNiC_2	+3.87	± 0.127
$\text{TbNiC}_{1.95}\text{Si}_{0.05}$	+1.80	± 0.019
$\text{TbNiC}_{1.85}\text{Si}_{0.15}$	+1.73	± 0.025
$\text{TbNiC}_{1.80}\text{Si}_{0.20}$	+2.11	± 0.026
$\text{TbNiC}_{1.75}\text{Si}_{0.25}$	+2.05	± 0.031
$\text{TbNiC}_{1.70}\text{Si}_{0.30}$	+2.14	± 0.027

Tabla 4. Valor del calor de Thomson σ ($\mu\text{V/K}$) de diferentes elementos medidos a 273K [28].

Elemento	σ ($\mu\text{V/K}$) Valor experimental
Li	+23.3
Na	-5.1
K	-11.3
Rb	-9.4
Cs	-0.8
Cu	+1.3
Ag	+1.2
Au	+1.6
Fe	-5.4
Co	-26.7
Ni	-16.5
Pd	-16.6
Pt	-12
Pb	-0.55

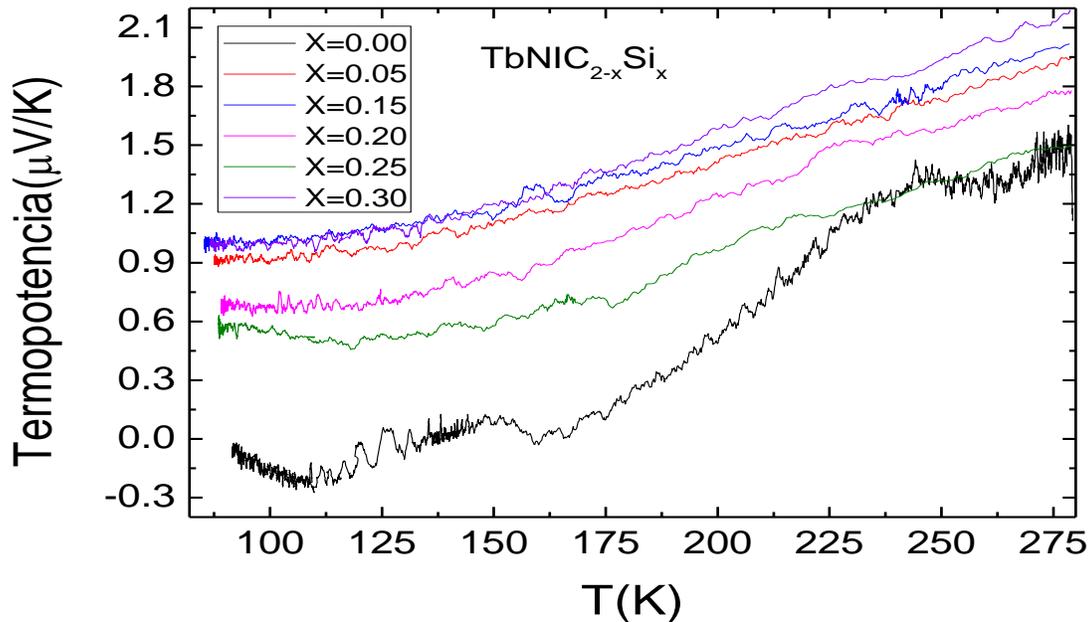


Figura 3.23. Medida de termopotencia respecto a temperatura de $\text{TbNiC}_{2-x}\text{Si}_x$.

Bajo la suposición de que el compuesto se comporta como un metal podemos usar la ecuación (12) para calcular el valor de la energía de Fermi, los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.24 para un intervalo de temperatura de 200 a 254 K, donde se tomo un promedio por grado, excepto en $x = 0.25$, dando una desviación máxima de ± 0.4 eV. Para $x = 0.25$ se realizó un suavizado de los datos con el programa Origin donde se obtuvo una desviación máxima de ± 0.6 eV, valor que se asocia al error en la media. La tabla 5 muestra algunos valores reportados de la energía de Fermi para diferentes metales [32]. En la figura 3.24 podemos observar un valor estable para la mayoría de las muestras, similar al que se presenta en los metales nobles, figura 3.26. Sin embargo para TbNiC_2 la grafica de ρ vs T muestra un comportamiento no metálico por lo que no podemos usar la aproximación de $S(T)$ descrita en la ecuación (12) para este intervalo de temperatura, solo es aceptable para temperaturas mayores a la temperatura a la que se presenta la ODC. Para TbNiC_2 se calculó la energía de Fermi en el intervalo 250 a 280 K

realizando un suavizado de los datos, las medidas tienen una desviación máxima de ± 1.3 eV, valor que se considera como el error (figura 3.25).

De manera similar a la obtención de la E_F se puede utilizar la ecuación (14) para obtener el número de portadores de carga de los compuestos, los cuales se muestran en la figura 3.27 donde se tomó un promedio por grado dando una desviación máxima de $\pm 5\%$, valor que se considera el error en la media. La excepción fue en $X = 0.25$ donde se realizó un suavizado de los datos con el programa Origin dando una desviación máxima de $\pm 11\%$. Se puede apreciar un valor de n sin grandes variaciones en las diferentes concentraciones de silicio, además de que son del mismo orden que en los metales nobles, figura 3.29. Sin embargo, al igual que con la E_F , el valor de n cuando $X=0$ no se puede calcular con esta ecuación para $T < T_{ODC}$ por lo que su valor se muestra aparte en la figura 3.28 en el intervalo 250 a 278 K. El valor promedio de portadores de carga es de $7 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ con un error de $\pm 18\%$.

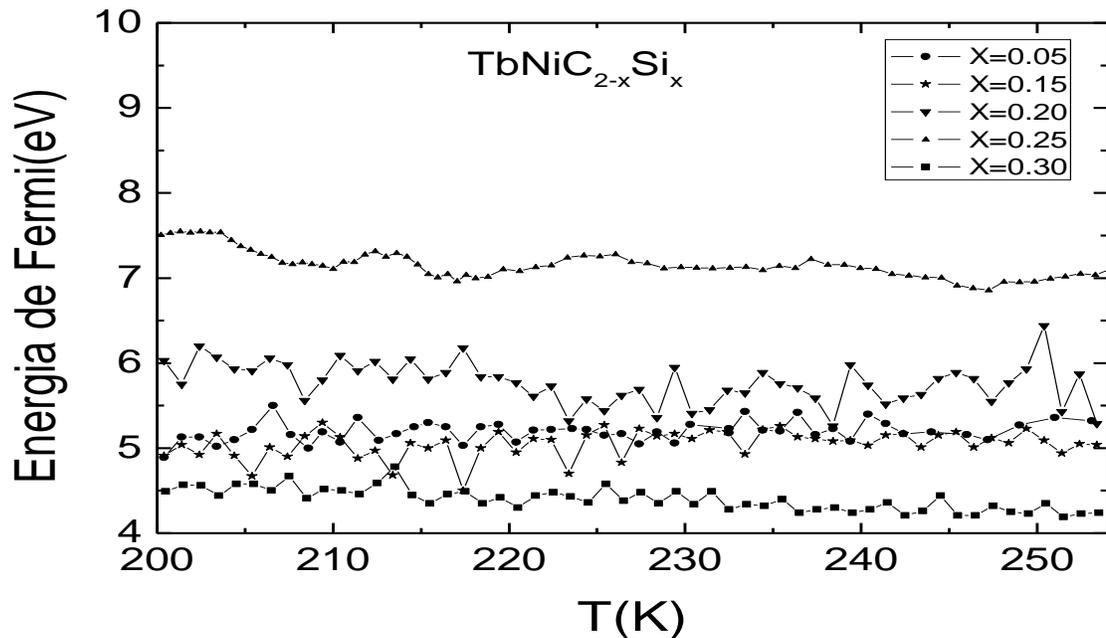


Figura 3.24. Energía de Fermi dependiente de la temperatura de $\text{TbNiC}_{2-x}\text{Si}_x$, valores obtenidos de los datos experimentales de $S(T)$ utilizando la ecuación (12).

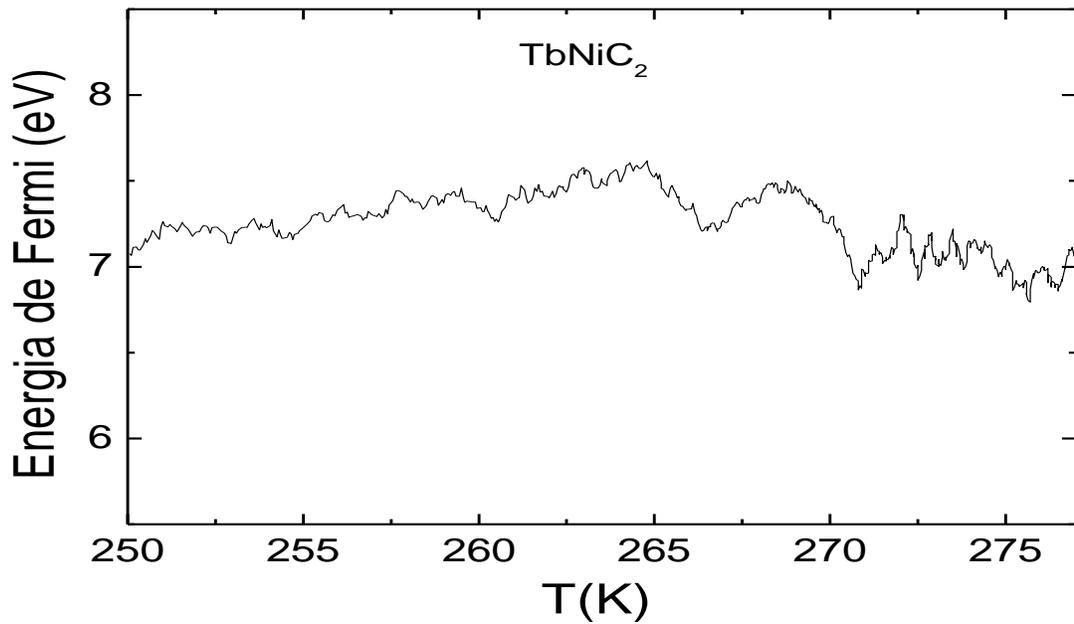


Figura 3.25. Energía de Fermi dependiente de la temperatura de TbNiC_2 , valores obtenidos de los datos experimentales de $S(T)$ utilizando la ecuación (12).

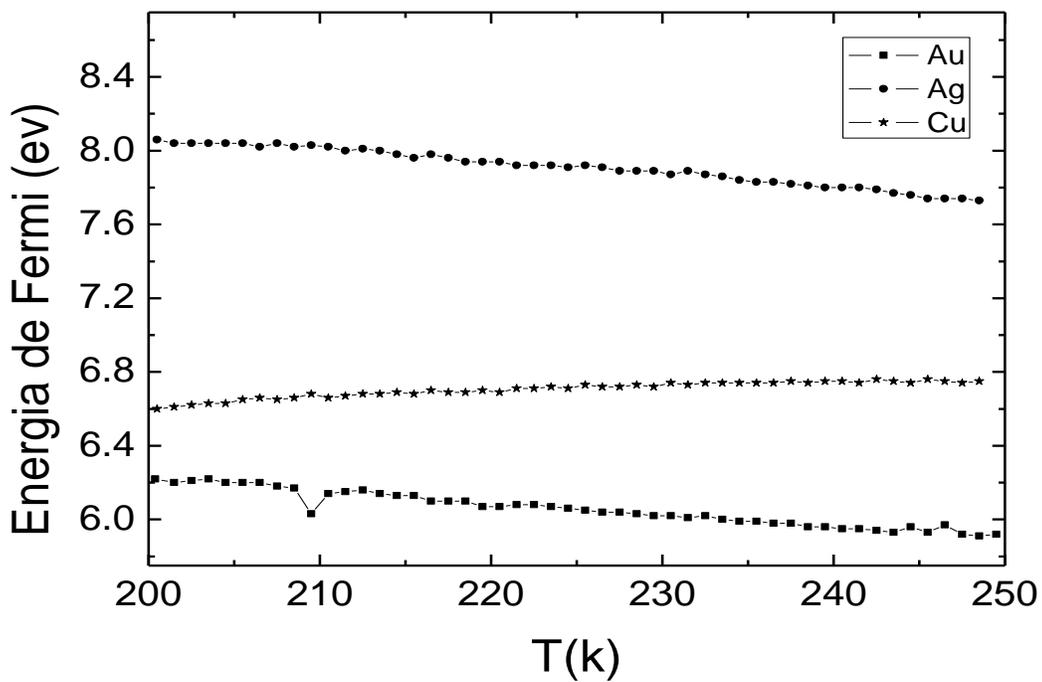


Figura 3.26. Energía de Fermi de los metales nobles obtenida mediante digitalización de la figura 1.6 y utilizando ecuación 12.

Tabla 5. Valores para la energía de Fermi y número de portadores de carga de diferentes metales a diferentes temperaturas. (i) 78 K. (ii) 5 K. (iii) 300 K [32]. *valores calculados mediante la ecuación (13).

Elemento	Energía de Fermi (eV)	*Número de portadores de carga ($10^{22}/\text{cm}^3$)
Li(i)	4.74	4.69
Na(ii)	3.24	2.65
K(ii)	2.12	1.40
Rb(ii)	1.85	1.14
Cs(ii)	1.59	0.91
Cu(iii)	7.00	8.42
Ag(iii)	5.49	5.85
Au(iii)	5.53	5.91
Fe(iii)	11.1	16.81
Pb(iii)	9.47	13.25

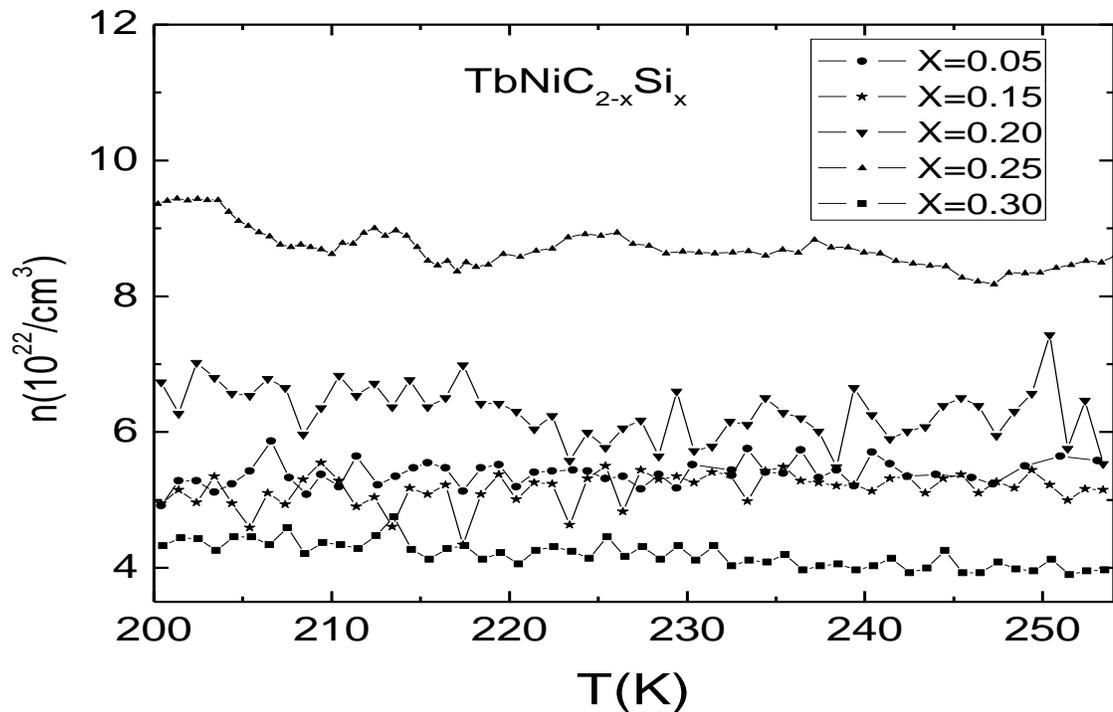


Figura 3.27. Número de portadores de carga dependientes de la temperatura de $\text{TbNiC}_{2-x}\text{Si}_x$, valores obtenidos de los datos experimentales de $S(T)$ utilizando la ecuación (14).

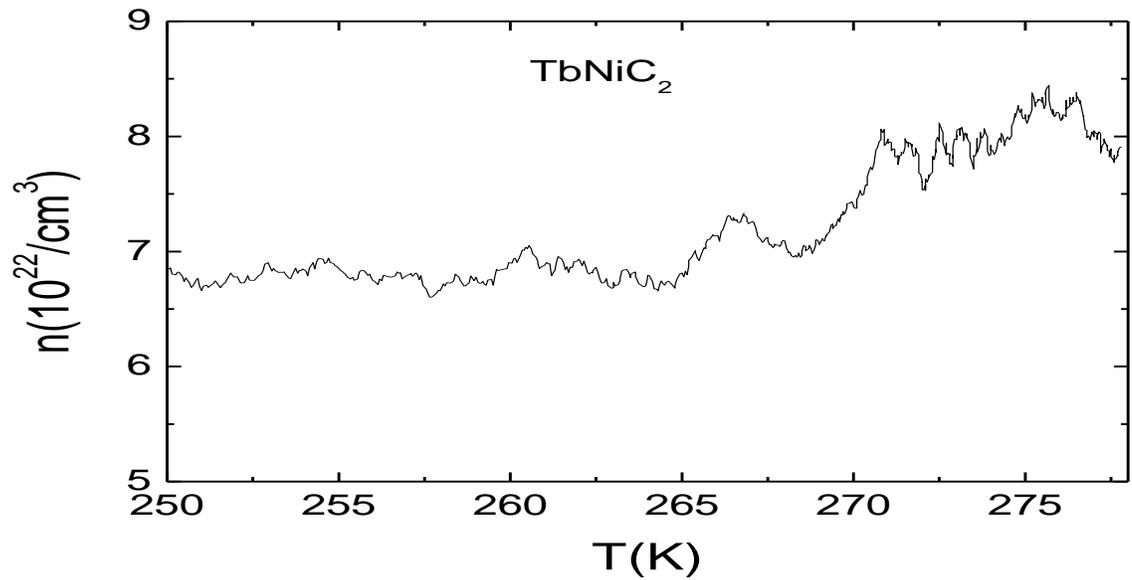


Figura 3.28. Número de portadores de carga dependientes de la temperatura de TbNiC₂, valores obtenidos de los datos experimentales de $S(T)$ utilizando la ecuación (14).

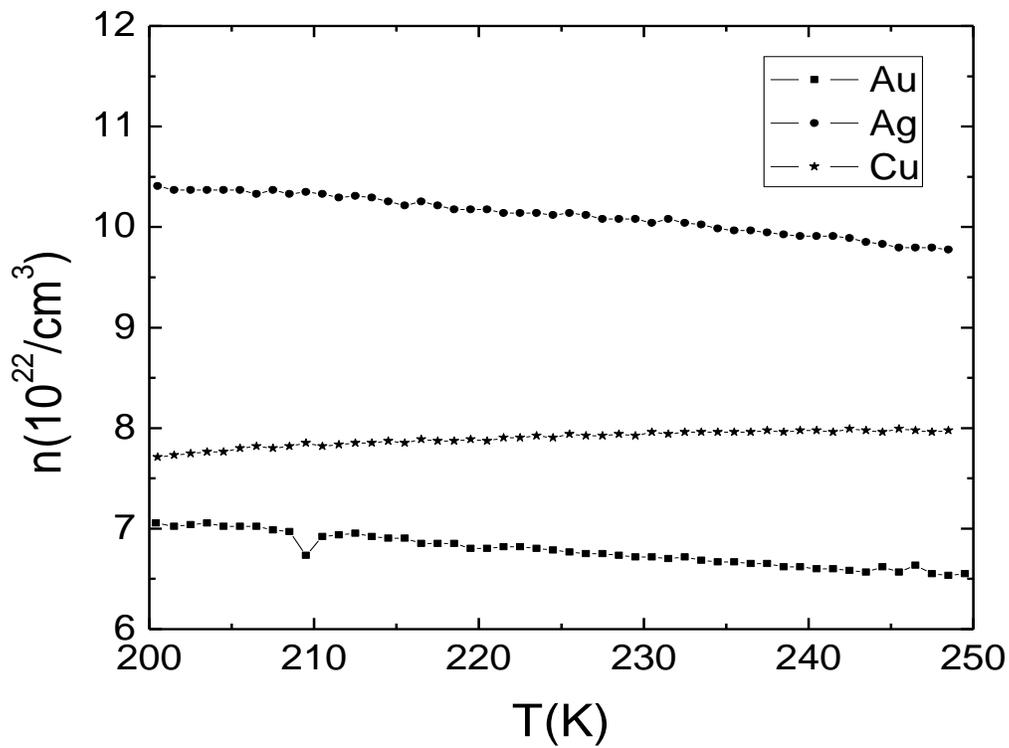


Figura 3.29. Número de portadores de carga de metales nobles obtenida mediante digitalización de la figura 1.6 y utilizando ecuación (14).

Conclusiones

En este trabajo se estudió el efecto que produce la sustitución del C por Si en el compuesto TbNiC_2 . Como resultado de la sustitución se observaron cambios en los parámetros estructurales, que a su vez produjeron modificaciones en las propiedades de transporte. Se observó una paulatina desaparición de la onda de densidad de carga al introducir el Si en la estructura.

Se puede concluir que el límite de solubilidad para $\text{TbNiC}_{2-x}\text{Si}_x$ se encuentra en el rango $0.20 < x < 0.25$ ya que a concentraciones mayores de x tenemos una mezcla de fases de carbono y silicio con los materiales Tb y Ni lo que significa que ya no hay cambios en la estructura de TbNiC_2 .

Los cambios en la estructura de TbNiC_2 también provocan cambios en la temperatura a la cual ocurre la ODC, al incrementar la concentración de silicio la temperatura de transición va disminuyendo, como muestran las medidas de resistencia. Una posible explicación de la desaparición de la ODC, es que el carbono es el responsable de la formación de la ODC por lo que al sustituir estos átomos por los átomos de silicio el ordenamiento de los carbonos se pierde, provocando la modificación de la temperatura a la que se forma la ODC. Bajo esta suposición el tamaño del átomo de carbono debe ser muy importante para la formación de la ODC ya que tanto el carbono como el silicio tienen propiedades similares pero una marcada diferencia en el radio atómico.

Conforme la ODC va desapareciendo se va favoreciendo un comportamiento metálico. En particular las medidas de termopotencia asemejan a las de un metal. En base al valor positivo de $S(T)$ suponemos que los portadores mayoritarios son huecos.

Referencias

- [1] W. Lenth, F. Lutz, J. Barth, G. Kalkoffen, C. Kunz, Phys. Rev. Let., **41** (1978) 1185.
- [2] J. G. Bos, B. S. Penny, J. A. Rodgers, D. A. Sokolov, A. D. Huxley, J. P. Attfield, Chem. Commun., **31** (2008), 3634.
- [3] E. Wawrzynska, A. Szytula, Materials Science Poland, **24** (2006) 543.
- [4] J. Laverock, S. B. Dugdale, Zs. Major, M. A. Alam, N. Ru, I. R. Fisher, G. Santi, E. Bruno, Phys. Rev. B **71** (2005) 12.
- [5] F. P. funer, L. Degiorgi, K.Y. Shin, I.R. Fisher, Eur. Phys. J. B **63**, (2008) 11.
- [6] H. D. Yang, P. Klavins, R. N. Shelton, Phys. Rev. B **43** (1991) 7681.
- [7] M. L. Kulic Comptes Rendus Physique, **7**, Issue 1, (2006) 4.
- [8] A. D. Huxley, P. D. de Re´otier, A. Yaouanc, D. Caplan, M. Couach, P. Lejay, P. C. M. Gubbens, A. M. Mulders, Phys. Rev. B **54**, (1996) 9666.
- [9] V. K. Pecharsky, L.L. Miller, K. A. Gschneider Jr., Phys. Rev. B **58** (1998) 497.
- [10] H. Onodera, Y. Koshikawa, M. Kosaka, M. Ohashi, H. Yamauchi, Y. Yamaguchi, J. Magn. Mater. **182** (1998) 161.
- [11] S. Shimomura, C. Hayashi, G. Asaka, N. Wakabayashi, M. Mizumaki, H. Onodera, Phys. Rev. Let. **102** (2009) 076404.
- [12] T. Sato, S. Souma, K. Nakayama, T. Takahashi, S. Shimomura, H. Onodera, J. Phy. Soc. Jap. **79** (2010) 044707.
- [13] A. Gil, A. Szytula, Z. Tomkowicz, K. Wojciechowski, J. Magn. Mater. **129** (1994) 271.
- [14] W. Jeitschko, M. H. Gerss, J. Less-Common Met., **116**(1986) 147.
- [15] O. P. Bodak, e. I. Gladyshevskii, Sov. Phys. Crystallogr., **14** (1970) 859.
- [16] P. Schobineger-Papamantellos, K. H. J. Buschow, J. Less-Common Met. **171** (1991) 321.
- [17] M. Murase, A.Tobo, H. Onodera, Y. Hirano, J. Phys. Soc. JPN. **73** (2004) 2790.

- [18] J. K. Yakinthos, P. A. Kotsanidis, J. Magn. Mater. **81** (1989) 163.
- [19] N. Uchida, H. Onodera, M. Ohashi, Y. Yamaguchi, N. Sato, S. Funahashi, J. Magn. Mater. **145** (1995) L16.
- [20] J. A. Wilson, F. J. Di Salvo, S. Mahajan, Phys. Rev. Lett. **32** (1974) 882.
- [21] T. Kambe, S. Tsuboi, N. Nagao, Y. Nogami, K. Oshima, Physica E **18** (2003) 196.
- [22] G. Gruner, Rev. Mod. Phys. **60** (1988) 1129.
- [23] W. Fogle, H. Perlstein, Phys. Rev. B. **6** (1972) 1402.
- [24] M. Putti, M. R. Cimberle, A. Canesi, C. Foglia, A. S. Siri, Phys. Rev. B. **58** (1998) 18.
- [25] J. Kolacek, P. Lipavsky, Phys. Rev. B. **71** (2005) 092503
- [26] R.B. Roberts, Philos. Mag. **36** (1977) 91 .
- [27] J. K. A. Alderson, T. Farrell, C. M. Hurd, Phys. Rev. **174** (1968) 729.
- [28] D. K. C. Macdonald, Thermoelectricity: an introduction to the principles (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962).
- [29] P.M. Chaikin, J.F. Kwak, Rev. Sci. Instrum. **46** (1975) 218.
- [30] L.M. Leon, R. Escudero, Physica B **165** y **166** (1990) 1211.
- [31] R.C. Yang: Charge Density Wave and Magnetic Transition in the Rare-Earth Ternary Intermetallic Compounds. Tesis de doctorado. P 109.
http://192.83.186.238/nclhyint/search_result.jsp?fid=1212&pageid=1
- [32] N.W. Ashcroft, N. D. Mermin, Solid State Physics (Harcourt, Inc., New York, 1976).