



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y ESTUDIO
DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS Y MAGNÉTICAS DE
NUEVOS SISTEMAS SUPERCONDUCTORES LNTMPNO,
DONDE LN = LA, SM Y GD; TM = FE, NI; PN = AS, SB Y BI**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUIMICA

PRESENTA

BRENDA LIZETTE RUIZ HERRERA



MÉXICO, D.F.

2010



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesora:** María Asunción Castellanos Román

VOCAL: **Profesor:** Gustavo Tavizón Alvarado

SECRETARIO: **Profesor:** Roberto Escudero Derat

1er. SUPLENTE: **Profesor:** Margarita Chávez Martínez

2° SUPLENTE: **Profesor:** Marcos Flores Álamo

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO A – 006, EDIFICIO A
DEPARTAMENTO DE MATERIA CONDENSADA Y CRIOGENIA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Roberto Escudero Derat

SUSTENTANTE:

Ruiz Herrera Brenda Lizette

Esta tesis se llevó a cabo bajo la dirección del Dr Roberto Escudero Derat, en el Departamento de Materia Condensada y Criogenia del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Parte del desarrollo experimental se realizó en el Laboratorio de Metalurgia del Instituto de Física de la UNAM. Se extiende un agradecimiento al Dr. Lauro Bucio y al Dr. Eligio Orozco por permitirnos hacer uso de su equipo e instalaciones, así como al técnico Ángel Osornio por la ayuda brindada.

Agradecimientos

A la UNAM, por la formación brindada a lo largo de 5 años de carrera y 3 años de preparatoria. Formación que no se limita a la vida académica, sino al desarrollo de profesionales y seres humanos de excelencia. A mi familia, por el apoyo de toda la vida, gracias por brindarme la educación y los medios para convertirme en una persona de bien. A mis profesores, en especial al Dr. Escudero, gracias por su paciencia, confianza y orientación. A mis amigos, compañeros constantes en este largo y difícil camino, los momentos de felicidad a su lado han sido el soporte en mi vida.



ÍNDICE _____	i
Lista de figuras _____	iii
Lista de Tablas _____	vi
RESUMEN _____	1
INTRODUCCIÓN	
El sistema Ni – Bi _____	3
El sistema LnTmPnO _____	6
Objetivos _____	10
Objetivos particulares _____	10
Referencias _____	11
FUNDAMENTOS TEÓRICOS	
Propiedades electrónicas _____	12
Propiedades magnéticas _____	17
Superconductividad _____	22
Referencias _____	27
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	
Reacción en estado sólido _____	28
Reacción hidrotermal _____	32
Equipos, instrumentos y reactivos utilizados _____	36
Procedimiento experimental	
Sistema Ni – Bi	
Síntesis por reacción hidrotermal _____	37
Síntesis por reacción en estado sólido _____	37
Sistema LnTmPnO	
Aleaciones precursoras LnBi (Ln = La, Gd, Tb) _____	38
LnNiBiO (Ln = La, Gd, Tb) _____	39
Caracterización estructural y análisis de propiedades electrónicas y magnéticas _____	41
Método Rietveld _____	44
Referencias _____	47

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Sistema Ni -Bi

NiBi _____ 48

NiBi₃ _____ 59

Sistema LnTmPnO

Aleaciones precursoras LnBi (Ln = La, Gd, Tb) _____ 67

LnNiBiO (ln = La, Gd, Tb) _____ 73

Referencias _____ 86

CONCLUSIONES _____ 87**APÉNDICES**

Difracción de Rayos X _____ 89

Microscopía Electrónica _____ 92

Fichas de la base de datos ICDS correspondientes a los patrones de referencia utilizados 95

Resultados gráficos del refinamiento _____ 98



Lista de figuras

Figura 1: Estructura tipo NiAs. Se hace énfasis en la coordinación del átomo de níquel central. Tomada de Wells, <i>Química Inorgánica Estructural</i> . _____	5
Figura 2: Superconductores a base Ni_2X_2 ($X = As, P, Bi, Si, Ge, B, Se$). Se observan las diferentes estructuras tipo: a) PbO, b) Cu_2Sb c) $ZrCuSiAs$, correspondiente a compuestos oxiníctidos, d) $ThCr_2Si_2$, e) $Pr_3Cu_4P_4O_{20}$, f) $U_3Ni_4Si_4$, g) YNi_2B_2C . Tomada de Ronning, et al., Ni_2X_2 ($X = Pnictide, Chalcogenide, or B$) Based Superconductors. _____	8
Figura 3: Estructura del compuestos $SmFeAsO_{1-x}F_x$, perteneciente a la familia de los oxiníctidos. Tomada de Chen, Wu, Liu, Superconductivity at 43 K in Samarium-Arsenide Oxides $SmFeAsO_{1-x}F_x$. _____	9
Figura 4: Mecanismos de conductividad en materiales: a) iónicos, b) metálicos, c) covalentes. Tomada de Askeland, <i>La ciencia e ingeniería de los materiales</i> _____	12
Figura 5: Movimiento de un electrón en: a) un cristal perfectamente ordenado, b) un cristal después de un incremento de temperatura. Tomada de Askeland, <i>La ciencia e ingeniería de los materiales</i> _____	14
Figura 6: Movimiento de un electrón en un cristal con defectos a nivel atómico. Tomada de Askeland, <i>La ciencia e ingeniería de los materiales</i> _____	15
Figura 7: Resistividad en función de la temperatura. Comparación entre el comportamiento de materiales metálicos puros e impuros con semiconductores o aislantes. _____	16
Figura 8: Comportamiento de un material sometido a un campo magnético externo, característico de: a) diamagnetismo b) paramagnetismo. Tomada de A. West., <i>Basic Solid State Chemistry</i> _____	19
Figura 9: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura característica de un material: a) paramagnético b) diamagnético. Tomada de McElfrensh, <i>Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements</i> _____	20
Figura 10: Ciclo de histéresis para un material ferromagnético. Tomada de Askeland, <i>La ciencia e ingeniería de los materiales</i> _____	21
Figura 11: Resistividad en función de la temperatura. Comparación entre el comportamiento de materiales metálicos puros y superconductores. _____	22
Figura 12: Mecanismo de formación de pares de Cooper a) acumulación de carga positiva debida a la atracción de los iones de la red hacia el electrón de conducción b) atracción de un segundo electrón hacia la zona de carga positiva. _____	23
Figura 13: Magnetización como función del campo para un superconductor tipo I. Tomada de McElfrensh, <i>Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements</i> _____	24
Figura 14: Dependencia del campo con la temperatura para un superconductor tipo I Tomada de Dann, <i>Reactions and Characterization of Solids</i> _____	24
Figura 15: Magnetización como función del campo para un superconductor tipo II Tomada de McElfrensh, <i>Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements</i> _____	25
Figura 16: Dependencia del campo con la temperatura para un superconductor tipo II Tomada de Dann, <i>Reactions and Characterization of Solids</i> _____	25
Figura 17: Curva de histéresis para un superconductor tipo II Tomada de McElfrensh, <i>Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements</i> _____	25
Figura 18: Medidas de magnetización en función de la temperatura ZFC y FC Tomada de McElfrensh, <i>Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements</i> _____	26
Figura 19: Energía de activación implicada en procesos de difusión Tomada de Askeland, <i>La ciencia e ingeniería de los materiales</i> _____	30



Figura 20: Diagrama $P = f(T)$ para el agua a volumen constante. Cada curva corresponde al porcentaje de ocupación de la autoclave. Tomada de A. West., Basic Solid State Chemistry	33
Figura 21: En negro se muestra el difractograma de la muestra de NiBi sintetizada por reacción hidrotermal. Se especifican las proporciones de reactivos utilizadas y la cantidad de producto obtenido. Se compara con el patrón de referencia del compuesto NiBi, en rosa.	49
Figura 22: Estructura de NiBi sintetizado por el método de reacción hidrotermal.	50
Figura 23: Estructura de NiBi. Se muestran los enlaces entre los átomos que componen la celda.	50
Figura 24: Resistividad en función de la temperatura para la muestra de NiBi obtenida por reacción hidrotermal. En el recuadro se presenta una ampliación del comportamiento de la muestra desde 2 K hasta temperatura ambiente.	52
Figura 25: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para la muestra de NiBi obtenida por reacción hidrotermal. En el recuadro se presenta una ampliación del comportamiento de la muestra a bajas temperaturas.	52
Figura 26: Comparación entre los difractogramas de dos muestras de NiBi obtenidas por reacción hidrotermal. Se presentan en negro la muestra 1, en azul la muestra 2 y en rosa el patrón de referencia de NiBi.	54
Figura 27: Imagen de la muestra 1 de NiBi obtenida con un detector de electrones secundarios a 10 000 aumentos.	54
Figura 28: Imagen de la muestra 2 de NiBi obtenida con un detector de electrones secundarios a 10 000 aumentos.	55
Figura 29: Imagen de la muestra 1 de NiBi obtenida con un detector de electrones retrodispersados a 10 000 aumentos	55
Figura 30: Imagen de la muestra 2 de NiBi obtenida con un detector de electrones retrodispersados a 10 000 aumentos	56
Figura 31: Difractograma que muestra las reflexiones características de los elementos presentes en la muestra 1 de NiBi	56
Figura 32: Difractograma que muestra las reflexiones características de los elementos presentes en la muestra 2 de NiBi	57
Figura 33: Magnetización en función del campo a 2K para la muestra 1 de NiBi obtenida por reacción hidrotermal	58
Figura 34: Magnetización en función del campo a 2K para la muestra 2 de NiBi obtenida por reacción hidrotermal	58
Figura 35: Magnetización en función del campo a 3K para la muestra 2 de NiBi obtenida por reacción hidrotermal	58
Figura 36: En negro se muestra el difractograma de la muestra de NiBi ₃ sintetizada por reacción en estado sólido. Se compara con el patrón de referencia del compuesto NiBi ₃ , en rosa. Se marcan las reflexiones correspondientes a impurezas de bismuto.	60
Figura 37: Estructura de NiBi ₃ sintetizado por reacción en estado sólido.	61
Figura 38: Estructura de NiBi ₃ . Se muestran los enlaces entre los átomos que componen la celda.	61
Figura 39: Imagen de NiBi ₃ obtenida con un detector de electrones secundarios a 5000 aumentos.	62
Figura 40: Imagen de NiBi ₃ obtenida con un detector de electrones retrodispersados a 2500 aumentos.	63
Figura 41: Difractograma que muestra los elementos presentes en la fase en mayor proporción de NiBi ₃ .	63
Figura 42: Difractograma que muestra los elementos presentes en la fase en menor proporción de NiBi ₃ .	64
Figura 43: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para la muestra de NiBi ₃ obtenida por reacción en estado sólido. En el cuadro se presenta una ampliación del comportamiento de la muestra desde temperatura ambiente hasta 2K.	64
Figura 44: Magnetización en función del campo a 2K para la muestra de NiBi ₃ obtenida por reacción en estado sólido	65
Figura 45: Magnetización en función del campo a 4.02K para la muestra de NiBi ₃ obtenida por reacción en estado sólido. En el recuadro se presenta una ampliación del comportamiento de la muestra a valores pequeños de campo.	66



Figura 46: Gráficas de magnetización en función del campo a diferentes temperaturas para la muestra de NiBi ₃ obtenida por reacción en estado sólido. _____	66
Figura 47: Campo crítico en función de la temperatura. Análisis de la muestra de NiBi ₃ . Se muestran los datos experimentales, el ajuste realizado a través de la ecuación $H_c = f(T)$ y el error respecto al ajuste. _____	67
Figura 48: En negro se muestra el difractograma de la muestra de LaBi con La en trozos. Se compara con el patrón de referencia del compuesto LaBi, en rosa. _____	68
Figura 49: En negro se muestra el difractograma de la muestra de GdBi con Gd en polvo. Se compara con el patrón de referencia del compuesto GdBi, en rosa. Se marcan las reflexiones correspondientes a impurezas de bismuto _____	69
Figura 50: En negro se muestra el difractograma de la muestra de TbBi con Tb en polvo. Se compara con el patrón de referencia del compuesto TbBi, en rosa. Se marcan las reflexiones correspondientes a impurezas de bismuto _____	70
Figura 51: Estructura del compuesto LaBi sintetizado por reacción en estado sólido. _____	72
Figura 52: Estructura del compuesto GdBi sintetizado por reacción en estado sólido. _____	73
Figura 53: Estructura del compuesto TbBi sintetizado por reacción en estado sólido. _____	73
Figura 54: Seguimiento de la reacción de síntesis de LaNiBiO por tratamiento térmico a 800 °C. Se marcan reflexiones correspondientes a los productos: NiBi, La ₂ O ₃ , Bi, NiBi ₃ . _____	75
Figura 55: Seguimiento de la reacción de síntesis de LaNiBiO por tratamiento térmico a 900 °C, 950 °C y 1000 °C. Se marcan reflexiones correspondientes los productos: NiBi, La ₂ O ₃ , Bi, NiBi ₃ _____	76
Figura 56: Difractograma reportado para la muestra de LaO _{0,8} NiBi Se muestran los índices de Miller correspondientes a la celda tetragonal con grupo espacial P4/nmm. Se marcan reflexiones correspondientes a impurezas _____	77
Figura 57: En negro se muestra el difractograma de la muestra de GdNiBiO obtenida a partir de GdBi a 1000°C por 5 hrs. Se compara con el patrón de referencia del compuesto GdNiO ₃ en azul y NiBi en anaranjado. Las reflexiones sin identificar coinciden con las reportadas para la fase tetragonal de GdNiBiO _____	77
Figura 58: Seguimiento de la reacción de síntesis de GdNiBiO por tratamiento térmico a 1000 °C y 1100 °C. Se marcan reflexiones correspondientes a los productos: NiBi, Gd ₂ O ₃ , GdNiO ₃ , Bi, NiBi ₃ . _____	78
Figura 59: En negro se muestra el difractograma de la muestra de TbNiBiO obtenida a partir de TbBi. Se compara con el patrón de referencia del compuesto Tb ₂ O ₃ en rosa y Bi en azul. Las reflexiones sin identificar coinciden con las reportadas para la fase tetragonal de TbNiBiO _____	80
Figura 60: Resistividad en función de la temperatura para la muestra de TbNiBiO obtenida a partir de TbBi y NiO. En el recuadro se presenta una ampliación del comportamiento de la muestra desde 2 K hasta temperatura ambiente. _____	80
Figura 61: Comparación entre el difractograma de la muestra de TbNiBiO obtenida a partir de TbBi antes y después del tratamiento térmico. Las reflexiones marcadas coinciden con las reportadas para la fase tetragonal de TbNiBiO. _____	81
Figura 62: En negro se muestra el difractograma de la muestra de LaNiBiO de LaBi, Ni ₂ O ₃ y Ni. Se compara con el patrón de referencia de NiBi ₃ en rosa, NiBi en azul y La ₂ O ₃ en verde. Las reflexiones sin identificar coinciden con las reportadas para la fase tetragonal de LaNiBiO _____	82
Figura 63: Difractogramas de las muestras de GdNiBiO obtenidas a partir de GdBi, Ni ₂ O ₃ y Ni a 1000 °C durante 36 y 48 hrs. Se compara con el patrón de referencia del compuesto Gd ₂ O ₃ en rosa y NiBi ₃ en naranja y Bi en verde. _____	83
Figura 64: Resistividad en función de la temperatura para la muestra de GdNiBiO obtenida a partir de GdBi, Ni ₂ O ₃ y Ni. En el recuadro se presenta una ampliación del comportamiento de la muestra desde 2 K hasta temperatura ambiente. ____	83
Figura 65: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para la muestra de GdNiBiO obtenida a partir de GdBi, Ni ₂ O ₃ y Ni. En el recuadro se presenta una ampliación del comportamiento de la muestra de 2K hasta 40K. ____	84



Figura 66: En negro se muestra el difractograma de TbNiBiO a partir de TbBi, Ni ₂ O ₃ y Ni. Se compara con el patrón de referencia de Tb ₂ O ₃ en rosa, NiBi en azul y NiBi ₃ en anaranjado. _____	85
Figura 67: Representación esquemática de una cámara de Debye – Scherrer. Tomada de j. Wormald, Métodos de Difracción _____	90
Figura 68: Fenómenos que se presentan cuando un haz de electrones incide sobre una muestra. Tomada de J. M. Albella, Introducción a la ciencia de los materiales _____	93
Figura 69: Resultados gráficos del refinamiento para la muestra de NiBi sintetizada por reacción hidrotermal. _____	98
Figura 70: Resultados gráficos del refinamiento para la muestra de NiBi ₃ sintetizada por reacción en estado sólido. _____	98
Figura 71: Resultados gráficos del refinamiento para la muestra de LaBi sintetizada por reacción en estado sólido. _____	99
Figura 72: Resultados gráficos del refinamiento para la muestra de GdBi sintetizada por reacción en estado sólido. _____	99

Lista de tablas

Tabla 1: Reactivos empleados, porcentaje y cantidad correspondientes al compuesto deseado de NiBi y NiBi ₃ . _____	37
Tabla 2: Cantidad de reactivos empleados en la obtención de NiBi ₃ . _____	38
Tabla 3: Reactivos empleados, porcentaje y cantidad correspondientes al compuesto deseado. _____	39
Tabla 4: Reactivos, cantidad y tratamiento térmico empleados en la obtención de LaNiBiO. _____	39
Tabla 5: Reactivos, cantidad y tratamiento térmico empleados en la obtención de GdNiBiO. _____	40
Tabla 6: Reactivos, cantidad y tratamiento térmico empleados en la obtención de TbNiBiO. _____	40
Tabla 7: Cantidad de reactivos empleados en la obtención de LaNiBiO y GdNiBiO a partir de Ni ₂ O ₃ . _____	41
Tabla 8: Comparación entre los parámetros cristalográficos ingresados al programa y los obtenidos después del refinamiento para NiBi sintetizada por reacción hidrotermal. _____	49
Tabla 9: Datos cristalográficos del compuesto NiBi obtenidos después del refinamiento. _____	50
Tabla 10: Posiciones atómicas del compuesto NiBi obtenidas después del refinamiento. _____	50
Tabla 11: Comparación entre los parámetros de red obtenidos y los reportados para NiBi. En la referencia no presentan la incertidumbre asociada a los parámetros de red reportados. _____	51
Tabla 12: Análisis elemental de la muestra 1 de NiBi sintetizada por reacción hidrotermal _____	56
Tabla 13: Análisis elemental de la muestra 2 de NiBi sintetizada por reacción hidrotermal _____	57
Tabla 14: Comparación entre los parámetros cristalográficos ingresados al programa y los obtenidos después del refinamiento para NiBi ₃ obtenido por reacción en estado sólido. _____	60
Tabla 15: Datos cristalográficos del compuesto NiBi ₃ obtenidos después del refinamiento. _____	44
Tabla 16: Posiciones atómicas del compuesto NiBi ₃ obtenidas después del refinamiento. _____	44
Tabla 17: Análisis elemental de la fase presente en mayor proporción en la muestra de NiBi ₃ sintetizada por reacción en estado sólido. _____	63
Tabla 18: Análisis elemental de la fase presente en menor proporción en la muestra de NiBi ₃ sintetizada por reacción en estado sólido. _____	64



Tabla 19: Campos críticos determinados a diferentes temperaturas para la muestra de NiBi ₃ . _____	67
Tabla 20: Comparación entre los parámetros cristalográficos ingresados al programa y los obtenidos después del refinamiento para LaBi. _____	70
Tabla 21: Comparación entre los parámetros cristalográficos ingresados al programa y los obtenidos después del refinamiento para GdBi. _____	71
Tabla 22: Comparación entre los parámetros cristalográficos ingresados al programa y los obtenidos después del refinamiento para TbBi. _____	71
Tabla 23: Comparación entre los parámetros de red obtenidos y los reportados para las aleaciones precursoras. _____	72
Tabla 24: Datos cristalográficos del compuesto LaBi obtenidos después del refinamiento. _____	72
Tabla 25: Posiciones atómicas del compuesto LaBi obtenidas después del refinamiento. _____	72
Tabla 26: Datos cristalográficos del compuesto GdBi obtenidos después del refinamiento. _____	73
Tabla 27: Posiciones atómicas del compuesto GdBi obtenidas después del refinamiento. _____	73
Tabla 28: Datos cristalográficos del compuesto TbBi obtenidos después del refinamiento _____	73
Tabla 29: Posiciones atómicas del compuesto TbBi obtenidas después del refinamiento. _____	73
Tabla 30: Ficha ICSD #107493 correspondiente al compuesto NiBi. _____	95
Tabla 31: Ficha ICSD #58821 correspondiente al compuesto NiBi ₃ . _____	95
Tabla 32: Ficha ICSD #58795 correspondiente al compuesto LaBi. _____	96
Tabla 33: Ficha ICSD #58783 correspondiente al compuesto GdBi. _____	96
Tabla 34: Ficha ICSD #43603 correspondiente al compuesto TbBi. _____	97

**RESUMEN**

Esta tesis consiste en un estudio general de los sistemas superconductores Ni – Bi y LnNiBiO, que abarca desde su síntesis y caracterización, hasta la determinación de sus propiedades electrónicas y magnéticas. Los compuestos NiBi y NiBi₃, que forman parte del sistema Ni - Bi, constituyen la base de los superconductores LnNiBiO miembros de la familia de los denominados oxiníctidos. Representados mediante la fórmula general LnTmPnO; Ln: La, Gd, Tb; Tm: Ni y Pn: Bi.

La obtención de los compuestos estudiados se llevó a cabo por reacción en estado sólido, mediante la manipulación de los reactivos en atmósfera de argón y el uso de ampollas selladas de cuarzo. Para los compuestos del sistema Ni - Bi se implementó, como método alternativo, la síntesis en vía húmeda por reacción hidrotermal, la cual nos permitió obtener los compuestos de interés a menor temperatura y tiempo de reacción.

La caracterización de las muestras se realizó empleando difracción de rayos X por el método de polvos. La obtención de los parámetros cristalográficos y la determinación de las estructuras cristalinas se llevaron a cabo mediante refinamiento estructural por el método Rietveld. Como técnicas de apoyo se emplearon microscopía electrónica de barrido y análisis elemental EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*).

El estudio de las propiedades electrónicas y magnéticas se realizó con medidas de resistividad y susceptibilidad magnética en función de la temperatura, así como, mediante medidas de magnetización en función del campo magnético. Las medidas realizadas en los compuestos del sistema Ni - Bi, nos permitieron determinar sus características superconductoras, encontrando para NiBi una temperatura crítica $T_c = 4.39$ K, así como un valor de campo crítico $H_{c1} = 85$ Oersted. Mientras que para NiBi₃, se determinó una $T_c = 4.05$ K y un $H_{c1} = 160$ Oersted. Así mismo, para NiBi₃, se estimó el valor del campo crítico $H_{c2} = 3000$ Oersted.



Se determinó que para la obtención de las aleaciones precursoras LnBi; Ln: La, Gd, Tb; necesarias para la síntesis de los compuestos oxiníctidos, es necesario el empleo de un proceso de calentamiento gradual, lo que deriva en tiempos prolongados de síntesis.

Por último se esbozaron las condiciones generales para la síntesis de los compuestos oxiníctidos.



El Sistema Ni – Bi

El diagrama de fases del sistema Ni – Bi está constituido por dos aleaciones intermetálicas, el NiBi, con estructura hexagonal tipo NiAs y grupo espacial $P6_3/mmc$, y el NiBi₃ con estructura ortorrómbica tipo CaLiSi₂ y grupo espacial Pnma. [1,2] Adicionalmente se ha reportado la existencia de NiBi ortorrómbico, con grupo espacial C 2/m. [3]

Las aleaciones intermetálicas permiten mejorar las propiedades de los metales que las constituyen, así como, obtener una combinación de propiedades adecuadas para aplicaciones a nivel industrial; entre las que podemos destacar su uso como: herramientas, materiales eléctricos, partes de automóviles, e incluso su aplicación en catálisis, en el caso de las aleaciones a escala nanométrica. [3,4]

El níquel es un metal de transición, cuyos últimos orbitales corresponden a una configuración $3d^84s^2$, el cual presenta propiedades ferromagnéticas y posee una estructura cúbica centrada en las caras con grupo espacial Fm3m. Es un sólido plateado con tonalidad blanca, lustre y brillo metálico; es duro, sin embargo, es también dúctil y maleable; su punto de fusión es de 1453 °C, mientras que su punto de ebullición calculado es de 2732 °C. [5,6]

Se encuentra en la corteza terrestre en una proporción de 99 ppm, de manera libre en meteoritos, o como parte de óxidos, arseniuros, sulfuros y silicatos, en gran cantidad de minerales. Entre sus principales aplicaciones se encuentran su uso en la fabricación de acero inoxidable y aleaciones resistentes a la corrosión, en procesos de platinado o laminado de aleaciones de plata, en baterías, contactos eléctricos y electrodos, en el acuñado de monedas como sustituto de plata y como catalizador en reacciones de hidrogenación. La sobre exposición al níquel puede causar sensibilidad de la piel, dermatitis, asma y neumonía. Se ha reportado que el níquel y algunos de sus derivados pueden ser considerados cancerígenos. [5]



El bismuto es un elemento metálico del grupo V de la tabla periódica, el cual, al igual que el arsénico y el antimonio posee una estructura romboédrica con grupo espacial R3m. Es un sólido grisáceo o blanco con ligera tonalidad rosada, brillo y lustre metálico; es suave, quebradizo y se oxida ligeramente con el aire. En comparación con otros metales, presenta un bajo punto de fusión, de 271 °C mientras que su punto de ebullición es de 1580 °C, y es considerado volátil. Es además un pobre conductor de la electricidad y del calor; su resistencia aumenta cuando es sometido a un campo magnético externo y es el único metal que se expande al solidificarse.

Se encuentra en la corteza terrestre en una proporción de 0.2 ppm, de manera libre en minerales de plomo, plata y cobalto, así como en forma de óxidos, sulfuros y carbonatos en una gran cantidad de minerales; de los cuales se obtiene por incineración, seguido de la reducción de los óxidos obtenidos con hierro o carbón; alcanzando una pureza del 99 %. Se obtiene también como subproducto de los procesos de obtención de plomo, cobre y estaño a nivel industrial. [5,6]

El bismuto se emplea principalmente en la industria metalúrgica para la obtención de aleaciones de bajo punto de fusión, las cuales tienen un gran número de aplicaciones, como parte de soldaduras especiales, en partes fundibles de rociadoras automáticas, en sellos de seguridad para cilindros de gas comprimido y en apagadores automáticos de calentadores de agua eléctricos y de gas. Se emplea también como semiconductor en aplicaciones eléctricas y sus derivados se emplean en la industria farmacéutica y cosmética. El bismuto es considerado uno de los metales menos tóxicos, sin embargo una exposición prolongada o el consumo accidental de sus sales puede producir daño hepático.

De manera general, la solubilidad del níquel en la fase romboédrica del bismuto, es prácticamente nula; mientras que la solubilidad del bismuto en la fase cúbica centrada en el cuerpo del níquel, aunque mayor, sigue siendo considerablemente



pequeña. Por lo cual el diagrama de fases del sistema Ni – Bi no presenta soluciones sólidas. [1]

La mayoría de las aleaciones intermetálicas del bismuto con metales de transición presentan estructura tipo NiAs, cuyo nombre común es *nicolita*; la cual, puede ser descrita como un arreglo de empaquetamiento hexagonal compacto de átomos de arsénico con el níquel llenando todos los huecos octaédricos. Figura 1. En donde cada níquel se encuentra rodeado de 6 átomos de arsénico y cada arsénico se encuentra en el centro de un prisma trigonal formado por 6 átomos de níquel. [6]

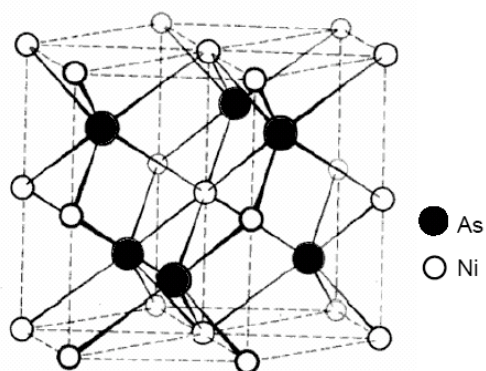


Figura 1: Estructura tipo NiAs. Se hace énfasis en la coordinación del átomo de níquel central.
Tomada de Wells, *Química Inorgánica Estructural*. [7]

En las estructuras tipo NiAs la distancia entre los átomos de níquel acomodados en capas adyacentes es considerablemente corta, de 252 pm en el NiAs, en comparación con las distancias Ni – Ni en la estructura cúbica del níquel metálico, de 249 pm. Esto favorece la interacción entre átomos metálicos con electrones desapareados, lo que da lugar a un comportamiento magnético en compuestos que presentan dicha estructura.

Sin embargo, en algunos arseniuros, antimonuros y bismuturos con estructura tipo NiAs, el arreglo es tan compacto que la distancia entre elementos metálicos adyacentes se encuentra en un rango apropiado para favorecer la existencia de propiedades superconductoras; como es el caso de los compuestos NiBi₃ con temperatura crítica de 4.06 K, el Nb₅Sb₄ con T_c = 8.6 K y el Cu₃Sb con T_c = 1.3 K, por citar algunos ejemplos. [6]



El Sistema LnTmPnO

Los compuestos cuaternarios denominados oxiníctidos, con fórmula general LnTmPnO, donde Ln es un lantánido como: lantano, samario, gadolinio, europio, cerio, praseodimio y neodimio, Tm es un metal de transición, principalmente hierro o níquel, y Pn es un elemento del grupo V de la tabla periódica, como: arsénico, fósforo y bismuto; son conocidos desde hace muchos años. [8]

Sin embargo fue hasta principios del 2008 que se descubrió en el $\text{La}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$ características superconductoras; las cuales se presentan al sustituir sitios del oxígeno por átomos de fluor en la estructura, a partir de un porcentaje de dopaje del 4%. El oxiarseniuro original, el LaOFeAs , presenta propiedades electrónicas correspondientes a un aislante, así como magnetización positiva, mientras que el compuesto dopado con flúor presenta un comportamiento de tipo conductor, desde temperatura ambiente, hasta la temperatura crítica en la cual la resistencia cae abruptamente a cero. En este tipo de compuestos la temperatura crítica aumenta al incrementar el porcentaje de dopaje, alcanzando su mayor valor, $T_c = 26 \text{ K}$, a un porcentaje atómico de 11% de flúor. [9]

En un principio, se pensó que el factor decisivo para convertir a los oxiníctidos en superconductores era el dopaje con electrones, como es el caso del compuesto anterior, sin embargo, poco tiempo después se descubrió que el dopaje con huecos, llevado a cabo al sustituir parcialmente el lantánido, en este caso La^{3+} , por elementos divalentes, como Sr^{2+} , daba como resultado características superconductoras. De manera que para el compuesto derivado del mismo oxiarseniuro, el $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{OFeAs}$, se encontró una temperatura crítica de 25 K para un porcentaje de dopaje del 13% atómico de estroncio. [10]

Debido a que no cualquier elemento divalente da como resultado características superconductoras en los oxiníctidos, [9,10] es claro que la capa Ln_2O_2 toma un papel importante en las propiedades electrónicas del compuesto; lo cual se confirma al sustituir el lantano por otros elementos lantánidos, dando como resultado nuevos



materiales superconductores, como son: $\text{Sm}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$ con una $T_c = 55 \text{ K}$ [11,12], $\text{Gd}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$ con una $T_c = 36 \text{ K}$, $\text{Ce}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$ con una $T_c = 41 \text{ K}$, $\text{Pr}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$ con una $T_c = 50 \text{ K}$ y $\text{Nd}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$ con una $T_c = 52 \text{ K}$. [13,14]

De manera general se observa que la temperatura crítica de los oxiarseniuros se incrementa mediante la sustitución del lantánido por elementos de menor radio atómico, alcanzando el mayor valor para el compuesto de samario, cuyo radio atómico es de 0.18 nm, mientras que la menor temperatura crítica la presenta el compuesto de europio, $\text{EuAsFeO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$ con una $T_c = 11 \text{ K}$, donde el radio del europio es de 0.2023 nm. [14] Esto se debe a que la disminución en el radio del lantánido, y con ello, la reducción en el volumen de la celda unitaria da como resultado un incremento en la presión del compuesto, factor que se considera determinante en el incremento de la temperatura crítica. [12,14]

La superconductividad en los oxiníctidos no es exclusiva de los compuestos a base de arsénico. Se ha reportado superconductividad en compuestos a base de fósforo, como son el LaOFeP con una $T_c = 4 \text{ K}$ y el LaONiP con una $T_c = 4.3 \text{ K}$, cuyas temperaturas críticas incrementan hasta 7 K al sustituir el oxígeno por fluor. [10,15]

Así mismo, se han reportado oxiníctidos a base de bismuto, en los cuales, después analizar la estabilidad de diferentes metales de transición, se concluyó que el níquel posee características capaces de proporcionar una buena base para compuestos con características superconductoras. [15] En base a lo cual se sintetizaron los compuestos $\text{LaO}_{1-\delta}\text{NiBi}$ con una $T_c = 4 \text{ K}$, el GdONiBi con una $T_c = 4.5 \text{ K}$ y el $\text{GdO}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiBi}$ con una $T_c = 4.7 \text{ K}$. [15,16]

Existe además una gran variedad de compuestos superconductores que presentan níquel en su estructura, a manera de capas Ni_2X_2 , donde X corresponde a elementos del grupo V y VI de la tabla periódica, así como boro; clasificación que



incluye a los compuestos oxiníctidos. Figura 2. Una característica de este tipo de superconductores es que presentan temperaturas críticas del orden de 5K. [17]

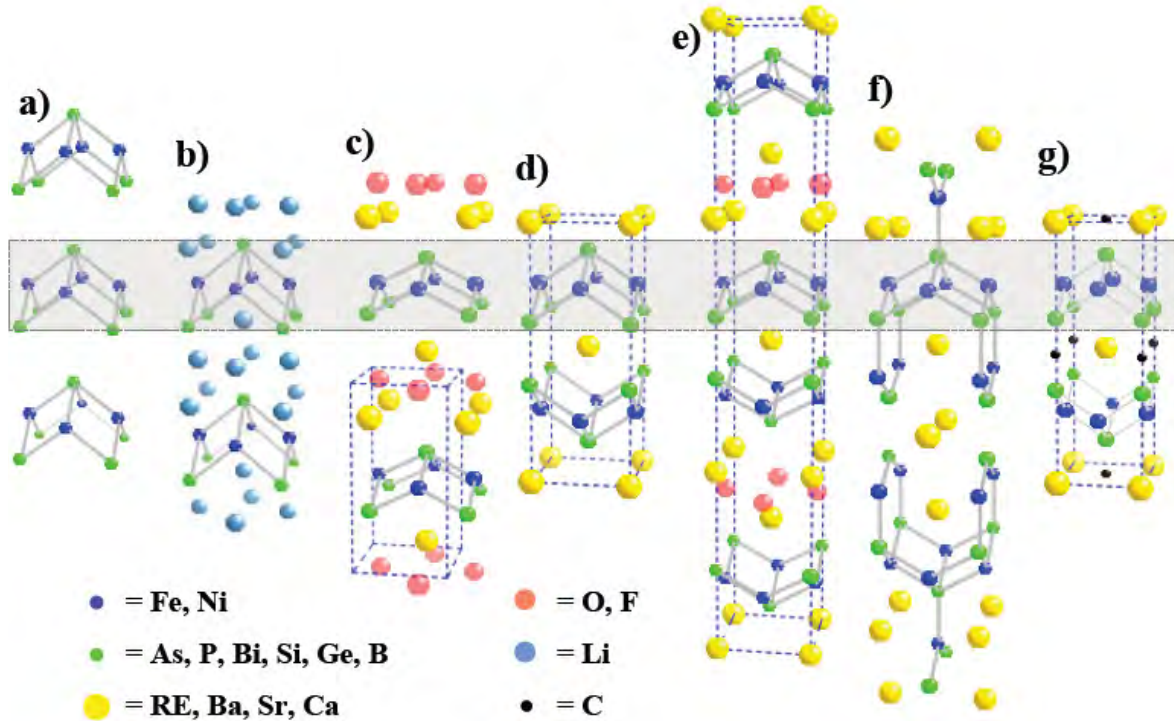


Figura 2: Superconductores a base Ni_2X_2 ($X = As, P, Bi, Si, Ge, B, Se$). Se observan las diferentes estructuras tipo: a) PbO , b) Cu_2Sb c) $ZrCuSiAs$, correspondiente a compuestos oxiníctidos, d) $ThCr_2Si_2$, e) $Pr_3Cu_4P_4O_2$, f) $U_3Ni_4Si_4$, g) YNi_2B_2C . Tomada de Ronning, et al., Ni_2X_2 ($X = Pnictide, Chalcogenide, or B$) Based Superconductors. [17]

Los compuestos oxiníctidos presentan estructura tetragonal con grupo espacial $P4/nmm$, formada por dos moléculas $LnTmPnO$ por celda unitaria, empaçadas a manera de capas (Ln_2O_2) – (Tm_2Pn_2) [9,11]. Figura 3. Donde, en la estructura de bandas de los compuestos oxiníctidos, a la capa Tm_2Pn_2 se le atribuye el papel de capa de conducción, debido a que hay evidencia experimental que sitúa la banda formada por dichos elementos, cerca del nivel de Fermi del compuesto; mientras que la capa Ln_2O_2 al encontrarse muy alejada del nivel de Fermi, hace el papel de proveedora de portadores de carga. [13,14]

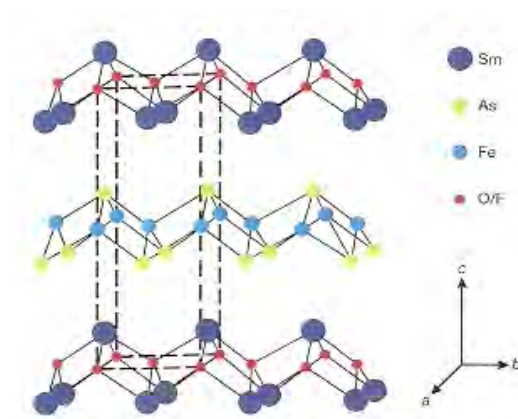


Figura 3: Estructura del compuestos $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, perteneciente a la familia de los oxiníctidos. Tomada de Chen, Wu, Liu, Superconductivity at 43 K in Samarium-Arsenide Oxides $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. [11]

Los oxiníctidos han dado un nuevo impulso al campo de la superconductividad, constituyendo una nueva clase de compuestos, libres de cobre, con temperaturas críticas elevadas. Pues a la fecha de su descubrimiento, los superconductores de alta temperatura estaban limitados a compuestos con estructura tipo perovskitas, a base de unidades de CuO_2 en sus capas de conducción, los llamados cupratos. [18]

Así mismo, pueden ser considerados superconductores no convencionales, debido a la presencia de elementos magnéticos de tipo 3d, como el hierro o el níquel, los cuales se esperaba que provocaran un incremento en el momento magnético del material y con ello un largo ordenamiento ferromagnético, lo cual suprimiría el fenómeno superconductor.[2] Sin embargo esto no sucede, por el contrario, se ha llegado a pensar que es incluso la presencia de dichos elementos magnéticos la que favorece el estado superconductor.

En el presente trabajo nos hemos enfocado en el estudio de los compuestos oxiníctidos a base de bismuto, empleando níquel como elemento de transición. Es importante señalar que a pesar de que la temperatura crítica de los compuestos a base de fósforo y de bismuto es mucho menor respecto a la de los oxiarseniuros, su importancia recae en que demuestran que el papel del arsénico no es fundamental para la obtención de propiedades superconductoras en los oxiníctidos. [15] Así también nos permiten estudiar las propiedades de esta nueva familia de



superconductores, eliminando el inconveniente de trabajar con elementos peligrosos como el arsénico.

Objetivos de la tesis:

Estudiar los compuestos que forman el sistema Ni – Bi, enfocándonos en la determinación de sus propiedades electrónicas y magnéticas, con el propósito de entender su carácter superconductor.

Realizar un estudio de la familia de compuestos superconductores oxiníctidos, LnNiBiO, basados en capas de Ni - Bi.

Objetivos particulares:

- Determinar las condiciones óptimas de obtención de los compuestos que forman parte del sistema Ni – Bi por reacción en estado sólido, así como, implementar métodos alternos de síntesis.
- Caracterizar estructuralmente las muestras sintetizadas mediante difracción de rayos X por el método de polvos. Corregir los parámetros cristalográficos empleando el Método Rietveld para refinamiento de estructuras cristalinas.
- Estudiar las propiedades electrónicas y magnéticas de las muestras sintetizadas mediante medidas de resistividad y susceptibilidad magnética en función de la temperatura. Determinar los campos críticos y termodinámicos a través de ciclos de histéresis.



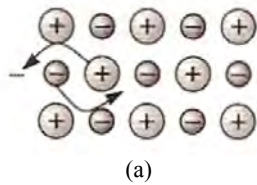
Referencias

- [1].- G. P. Vassilev, X. J. Liu, K. Ishida, Experimental Studies and Thermodynamic Optimization of the Ni – Bi System, *JPEDAV*. **26**, 161 – 168, (2005)
- [2].- Fujimori Y., Kan S., Shinozaki B., Superconducting and Normal State Properties of NiBi₃, *J. of Phys. Soc. Of Japan*, **69** (2000) 3017.
- [3]. - S. Park, K. Kang, W. Hana, T. Vogt, Synthesis and Characterization of Bi Nanorods and Superconducting NiBi Particles, *Journal of Alloys and Compounds* **400**, 88–91(2005)
- [4].- Askeland R. D., Phulé P. P., *La Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Cuarta edición, Grupo editorial Iberoamericana, México 2009, pp. 791 - 815.
- [5]. - Merck and Co. Inc, *The Merck Index*, 13th Edition, USA 2001.
- [6].- Bailar J. C., Emeléus H. J., Nyholm R., Trotman – Dickenson F., *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Great Britain 1975, pp. 553 – 569.
- [7].- Wells A. F., *Química Inorgánica Estructural*, Editorial Reverté 4^a edición, España 1975, pp. 633.
- [8].- Zimmer B. L., Jeitschko W., Albering J. H., Galum R. And Reehuis M., The Rare Earth Transition Metal Phosphide Oxides LnFePO, LnRuPO and LnCoPO with ZrCuSiAs Type Structure, *J. Alloy Comp.*, **229**, 2 (1995) 238.
- [9].- Kamihara Y., Watanabe T., Hirano M. and Hosono H., Iron – Based Layered Superconductor La(O_{1-x}F_x)FeAs (x = 0.05 – 0.12) with T_c = 26 K, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 3293.
- [10].- H. Wen, G. Mu, L. Fang, H. Yang, X. Zhu, Superconductivity at 25 K in Hole Doped (La_{1-x}Sr_x)OFeAs, arXiv: 0803.3021 (2008)
- [11].- Chen X. H., Wu T., Wu G., Liu R. H., Chen H. and Fang D. F., Superconductivity at 43 K in Samarium-Arsenide Oxides SmFeAsO_{1-x}F_x. *Nature* **453** (2008) 761.
- [12].- Ren Z. A., Yang J., Lu W., Yi W., Shen X. L., Che G. C., Dong X. L., Sun L. L., Zhou F. And Zhao F., Superconductivity at 55 K in Iron – Based F – Doped Layered Quaternary Compound Sm(O_{1-x}F_x)FeAs, *Chin. Phys. Lett.* **25** (2008) 2215.
- [13].- Shein I. R., Kozhevnikov V. L., Ivanovskii A. L., Electronic and Magnetic Properties of New Quaternary Oxybismuthides LaOMBi (where M = V, Cr,..., Ni, Cu) From First Principles, *Phys. Lett. A.* **372** (2008) 5838.
- [14].- Dmitriev V. M., Kostyleva I. E., Khlybov E. P., Zaleski A. J., Terekhov A. V., Rybaltchenko I. F., khristenko E. V., Ishchenko L. A., Superconducting and Magnetic Properties of a New EuAsFeO_{0.85}F_{0.15} Superconductor, arXiv:0901.2478 (2009)
- [15].- Kozhevnikov V. L., Leonidova O. N., Ivanovskii A. L., Shein I. R., Goshchitskii B. N, and Karkin A. E., New Enlargement of Novel Class of Superconductors, *JETP lett.* **87** (2008) 747.
- [16].- Junyi Ge, Shixun Cao, Jincang Zhang, Superconductivity in Nickel-Based Compound GdONiBi and Hole Doped Gd_{0.9}Sr_{0.1}ONiBi arXiv: 0807.5045 (2008)
- [17].- Ronning F., Bauer E., Park T., Kurita N., Klimczuk T., Movshovich R., Sefat A., Mandrus D., Thompson J., Ni₂X₂ (X = Pnictide, Chalcogenide, or B) Based Superconductors, *Physica C.*, **469** (2009) 396.
- [18].- Bednorz J. G., Muller K. A., Perovskite - Type Oxides The New Approach to High - T_c Superconductivity, *Phys.* **B64** (1986) 189.

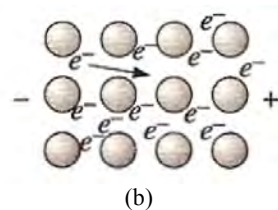


Propiedades electrónicas

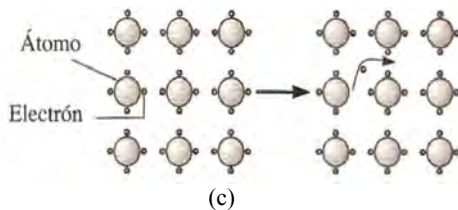
Las propiedades electrónicas de los materiales son consecuencia directa de su estructura y tipo de enlace, de acuerdo con ello, existen tres mecanismos principales de conductividad eléctrica:



Difusión de iones: Característico de compuestos iónicos, en los cuales los átomos se encuentran fuertemente unidos entre sí en una red cristalina, por lo que la conductividad es reducida y tiende a aumentar conforme aumenta la temperatura, permitiendo a los iones adquirir mayor movilidad o velocidad de difusión. Figura 4, a.



Movimiento de electrones: Característico de sólidos metálicos en los cuales los electrones de valencia no están unidos a átomos específicos de la estructura, sino que puede considerarse que se encuentran en bandas comunes a todos los átomos del cristal, por lo que tienen la posibilidad de migrar libremente a través de este. Figura 4, b.



Movimiento de huecos electrónicos: Característico de sólidos con enlaces covalentes, en los que los electrones de valencia han sido excitados mediante energía térmica, eléctrica o bombardeo de partículas, produciendo pares electrón – hueco que permiten la conducción de la corriente eléctrica. [1]. Figura 4, c.

Figura 4: Mecanismos de conductividad en materiales: a) iónicos, b) metálicos, c) covalentes. Tomada de Askeland, *La ciencia e ingeniería de los materiales* [2]



La conductividad eléctrica, definida a través del número de portadores de carga, n , en un material, de la carga q de estos y de su movilidad μ ; puede explicarse a partir de la teoría de bandas.

$$\sigma = nq\mu$$

La teoría de bandas considera el traslape de un número elevado de orbitales atómicos, de manera que se forme un continuo de energía, denominado banda. Cuando un sólido es sometido a un campo eléctrico, los vectores de onda asociados al movimiento de sus electrones se van a alinear a favor o en contra del campo, de manera que los electrones que se mueven a favor del campo se van a acelerar, disminuyendo su energía potencial; mientras que aquellos que se mueven en otras direcciones o en dirección opuesta al campo van a disminuir su velocidad incrementando su energía potencial. Esto va a provocar que dichos electrones sean promovidos a niveles energéticos superiores en la banda, adquiriendo una dirección paralela a la del campo aplicado. Dicha promoción genera una corriente eléctrica, en la que hay un mayor número de electrones, o portadores de carga, moviéndose a favor del campo, que en contra de él.

La energía de Fermi E_f esta definida como la energía correspondiente al nivel más alto ocupado por electrones a la temperatura del cero absoluto. Sólo aquellos electrones cercanos al nivel de Fermi pueden ser promovidos a niveles superiores y para que esto se lleve a cabo, es necesario que existan niveles energéticos disponibles, por lo que sólo los sólidos con bandas de energía parcialmente llenas son buenos conductores eléctricos. [3,4]

Los elementos con pocos electrones de valencia, tales como los metales alcalinos y alcalinotérreos, adoptan estructuras con número de coordinación elevado, que obliga al traslape de las bandas s y p, de manera que en la banda continua s/p existe un gran número de niveles desocupados donde pueden ser promovidos los electrones. En los metales de transición el traslape se da entre las bandas d y s, siendo un caso particular el del cobre, el oro y la plata, en los que los electrones de la



banda d se encuentran fuertemente atraídos por el núcleo, por lo que no tienen interacción con la banda s; sin embargo, debido a su bajo número de valencia, dicha banda se encuentra prácticamente vacía presentando así una elevada conductividad eléctrica. [2,3]

El inverso a la conductividad eléctrica es la resistividad, la cual, está relacionada con la resistencia como:

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

Donde:

R = resistencia

ρ = resistividad

l = longitud del conductor

A = área transversal del conductor

La resistividad en un buen conductor se debe a las colisiones entre los electrones de conducción y los modos de vibración de la red, conocidos como fonones. Cuando se incrementa la temperatura de un metal, la energía térmica hace que los átomos que conforman la red vibren, de manera que al abandonar su posición de equilibrio interactúan con los electrones responsables de la conducción, dispersándolos y reduciendo su trayectoria media libre, lo que da lugar a un incremento en la resistividad del material. Figura 5.

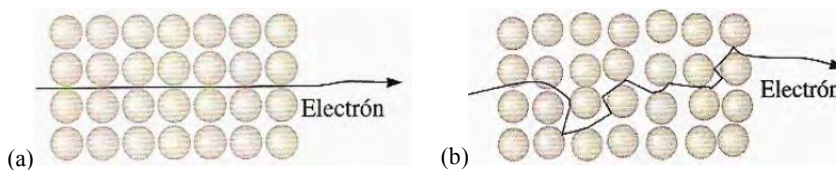


Figura 5: Movimiento de un electrón en: a) un cristal perfectamente ordenado, b) un cristal después de un incremento de temperatura.

Tomada de Askeland, *La ciencia e ingeniería de los materiales* [2]

La resistividad en un buen conductor presenta una dependencia lineal con la temperatura en un intervalo considerablemente amplio. Sin embargo, a medida que la temperatura disminuye, y con ello se reduce la vibración de los átomos en la red, la resistividad disminuye hasta alcanzar un valor independiente de la temperatura, denominado resistividad residual. Esta se presenta debido al choque entre los



electrones de conducción y las impurezas o defectos reticulares del material, tales como vacantes, dislocaciones y defectos superficiales. Figura 6.



Figura 6: Movimiento de un electrón en un cristal con defectos a nivel atómico.
Tomada de Askeland, *La ciencia e ingeniería de los materiales* [2]

De manera que la resistividad total en un buen conductor va a estar determinada por la regla de Matthiessen:

$$\rho = \rho_T + \rho_0$$

Donde:

ρ_T resistividad debida a los movimientos térmicos de la red

ρ_0 resistividad residual, debida a defectos reticulares.

Por otro lado, los elementos no metálicos tienden a estabilizar estructuras con números de coordinación bajos, en los cuales las bandas s y p no se traslapan, sino que cada una de ellas constituye una banda de energía. La primera denominada banda de valencia se encuentra generalmente llena, por lo que no presenta conductividad eléctrica; mientras que la segunda, denominada banda de conducción, se encuentra generalmente vacía por lo que tampoco presenta conductividad. El espacio energético entre ellas se conoce como banda prohibida o gap prohibido. [2,3]

En este tipo de compuestos, la conductividad aumenta con la temperatura, disminuyendo su resistividad, debido a que a medida que la temperatura aumenta los electrones en la banda de valencia pueden ser promovidos a la banda de conducción, llenándola parcialmente, provocando que pueda conducir la corriente eléctrica. La facilidad de promoción de los electrones va a depender del tamaño de la banda prohibida, es decir de la diferencia energética entre la banda de valencia y de conducción, lo cual permite clasificar a este tipo de compuestos en semiconductores



o aislantes. De manera general, los materiales con una banda prohibida superior a 4.0 eV pueden ser considerados aislantes, mientras que aquellos con una banda prohibida de valor inferior, típicamente entre 1.0 y 3.0 eV, son considerados semiconductores. [5]

En la figura 7 se muestra una comparación entre el comportamiento de materiales semiconductores respecto a buenos conductores electrónicos.

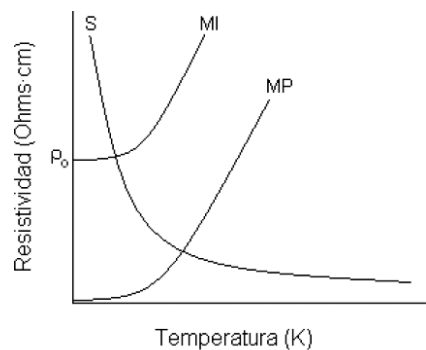


Figura 7: Resistividad en función de la temperatura.

Comparación entre el comportamiento de materiales metálicos puros e impuros con semiconductores o aislantes.

En los semiconductores la banda prohibida es relativamente pequeña, por lo que al adquirir suficiente energía térmica los electrones que pasan a la banda de conducción dejan niveles de energía desocupados, o huecos, en la banda de valencia. Cuando otro electrón de la banda de valencia se mueve para llenar el hueco, se crea un nuevo hueco en el lugar de dicho electrón. El efecto creado da lugar a que los huecos actúen como electrones cargados positivamente. Al aplicar una diferencia de potencial sobre un semiconductor, los electrones de la banda de conducción se aceleran hacia la terminal positiva, mientras que los huecos de la banda de valencia se aceleran hacia la negativa, originando una corriente debida tanto al movimiento de electrones como de huecos.

Los materiales que naturalmente poseen una banda prohibida pequeña se denominan semiconductores intrínsecos. En estos, la densidad de portadores de carga y con ello su conductividad se controla mediante la variación de la temperatura. En cambio, en aquellos materiales que se convierten en



semiconductores por la adición de impurezas, conocidos como semiconductores extrínsecos, la conductividad depende principalmente del número de portadores de carga, determinado a su vez por la cantidad de impurezas; de manera que dentro de un amplio intervalo su conductividad es independiente de la temperatura. [2,5]

Propiedades magnéticas

Cuando un material es sometido a un campo magnético externo, la densidad de flujo magnético dentro del material B , también llamada inducción magnética, está determinada tanto por la fuerza del campo magnético aplicado H_a , como por una característica propia del material, resultado de la alineación de los momentos magnéticos de sus átomos, a favor o en contra del campo, denominada magnetización M .

$$B = H_a + 4\pi M$$

La relación entre la magnetización que adquiere el material y el campo magnético aplicado, determina su susceptibilidad magnética. [3,6]

$$\chi = \frac{M}{H}$$

La susceptibilidad magnética de un material se ve afectada por la temperatura, debido a la competencia que se presenta entre la fuerza que alinea los momentos magnéticos a favor o en contra del campo y la tendencia de la energía térmica a dispersar dicha alineación. Por lo que podemos definir la susceptibilidad magnética como el cambio en el momento magnético de un material con la temperatura. [5]

Existen diferentes respuestas de los materiales ante la presencia de un campo magnético externo, lo que da lugar a las principales formas de magnetismo. El diamagnetismo es propio de materiales cuyos electrones se encuentran completamente apareados, por lo que es el comportamiento general de la mayoría de las sustancias, las cuales se caracterizan por tener susceptibilidad magnética pequeña y negativa.



Por otro lado, aquellos materiales que contienen electrones desapareados, como es el caso de compuestos con metales de transición o lantánidos, con electrones d y f respectivamente, pueden presentar otro tipo de comportamiento magnético, tal como:

- Paramagnetismo: presente cuando los electrones desapareados se encuentran orientados al azar.
- Ferromagnetismo: presente cuando los electrones desapareados se encuentran alineados paralelamente, por lo que el material posee un momento magnético total.
- Antiferromagnetismo: presente cuando los electrones desapareados se alinean antiparalelamente, por lo que el material posee un momento magnético nulo.
- Ferrimagnetismo: presente cuando los electrones desapareados se alinean antiparalelamente pero en una proporción desigual, por lo que el material posee un momento magnético pequeño. [1,7]

Cuando un material diamagnético es sometido a un campo magnético externo, el número de líneas de campo que pasan a través de él es muy pequeño, por lo que se dice que tiende a dispersar las líneas de fuerza magnéticas. Esto da lugar a que en su interior $B < H$. En el límite, cuando $B = 0$, se dice que se trata de un material diamagnético perfecto. Figura 8, a.

En cambio cuando un material paramagnético es sometido a un campo magnético externo el número de líneas que pasan a través de él es mucho mayor, tendiendo a concentrar las líneas magnéticas de fuerza, por lo que en su interior $B > H$. En consecuencia los materiales paramagnéticos son atraídos por el campo, mientras que los diamagnéticos experimentan una ligera repulsión. Figura 8, b.

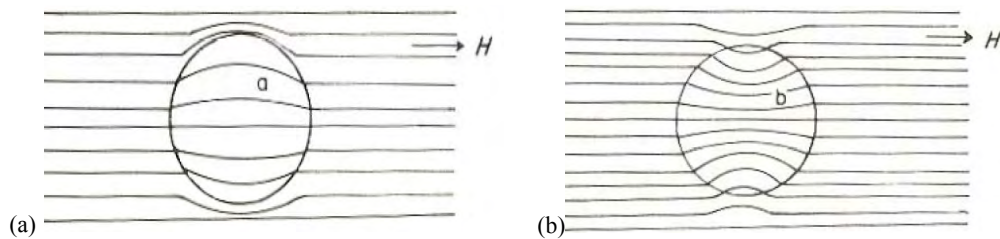


Figura 8: Comportamiento de un material sometido a un campo magnético externo, característico de:
a) diamagnetismo b) paramagnetismo. Tomada de A. West., Basic Solid State Chemistry [7]

En un material paramagnético el dipolo asociado a los átomos tiende a orientarse a favor del campo magnético aplicado, lo que da lugar a una magnetización positiva. Fenómeno que se favorece al disminuir la temperatura, por lo que, se observa experimentalmente que la susceptibilidad magnética de un compuesto paramagnético es inversamente proporcional a la temperatura. Figura 9, a. Relación descrita por la Ley de Curie. [1,2]

$$\chi = \frac{C}{T} \quad \text{Donde } C \text{ es la constante de Curie}$$

La mayoría de las sustancias obedecen la ley de Curie, especialmente a temperaturas elevadas, donde el desorden causado por la energía térmica, supera cualquier interacción magnética. Sin embargo, en una red cristalina los electrones desapareados de átomos o iones tienden a interactuar entre ellos, lo que da lugar a una modificación en su comportamiento magnético, el cual puede ser explicado con una modificación a la ley de Curie, que incluye una temperatura característica para cada material, a la cual dichos fenómenos se presentan. Esta relación se conoce como Ley de Curie – Weiss. [5]

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}$$

Donde:
C es la constante de Curie
 Θ es la temperatura de Curie -Weiss

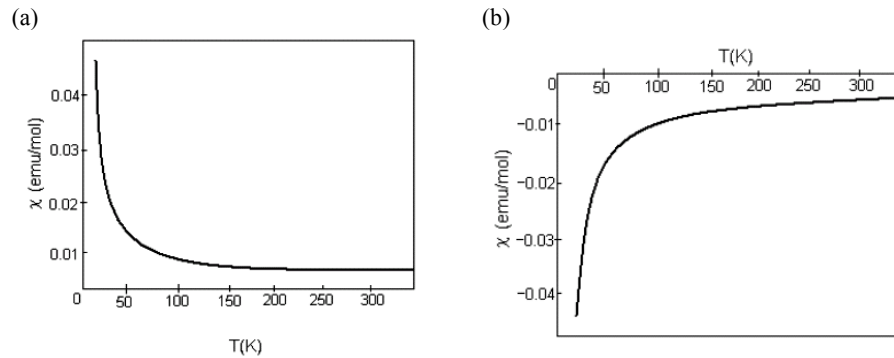


Figura 9: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura característica de un material: a) paramagnético b) diamagnético. Tomada de McElfrensh, *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements* [8]

Un material ferromagnético es caracterizado por una fuerte atracción por parte del campo magnético aplicado, así como por una enorme concentración de líneas de fuerza magnéticas. Dicho comportamiento es consecuencia tanto de órbitas electrónicas parcialmente llenas, como de un espaciamiento atómico que permite la orientación de todos los spines electrónicos en una dirección específica. Dentro del material existen zonas denominadas dominios magnéticos en las que todos los dipolos se encuentran orientados en una dirección; limitados por zonas estrechas donde el momento magnético cambia continuamente de un dominio a otro, conocidas como paredes de Bloch, cuyo espesor es del orden de 1000 \AA , mientras que el espesor de los dominios es de alrededor de 0.005 cm . [2]

Aunque cada dominio presenta una alineación específica, de manera general, los dominios en el material se encuentran orientados al azar, por lo que la magnetización del material es nula. Cuando se aplica un campo, los dominios orientados a favor de este crecen a expensas de los otros, a través del movimiento de las paredes del dominio; de manera que si el campo permanece suficiente tiempo sobre el material, en este se presentará un solo dominio, orientado a favor del campo magnético.

Si se cambia la dirección del campo una vez orientados todos los dominios, se crea en el material un nuevo dominio favorablemente orientado. Esto sucede en la



superficie de imperfecciones cristalográficas, de manera que parte de la energía magnética aplicada al material se pierde en forma de calor, por lo que el movimiento de las paredes del dominio y la formación de nuevos dominios constituyen procesos irreversibles y son parte de un fenómeno conocido como histéresis.

En una curva de histéresis característica de un material ferromagnético, figura 10, la densidad de flujo magnético tiende a aumentar a medida que crece la magnitud del campo magnético aplicado, hasta un valor límite correspondiente a la saturación del material. Si la fuerza magnetizante se reduce a cero, la densidad de flujo disminuirá hasta un valor B_r , conocido como magnetismo remanente. Para eliminarlo es necesario reducir la fuerza magnetizadora hasta un valor H_c , conocido como campo coercitivo, en el cual los dominios se distribuirán nuevamente al azar. Si continúa reduciéndose el valor del campo magnético aplicado, se producirá una saturación negativa en el material.

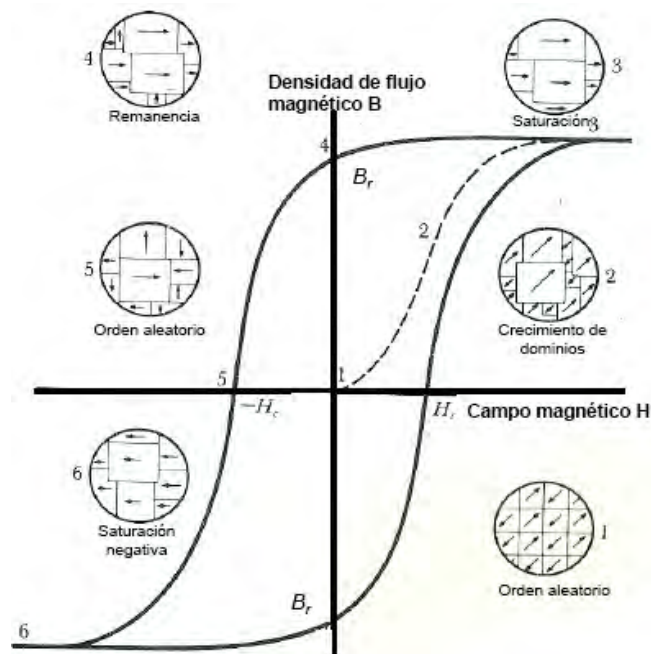


Figura 10: Ciclo de histéresis para un material ferromagnético
Tomada de Askeland, *La ciencia e ingeniería de los materiales* [2]



Superconductividad

En un conductor con una estructura cristalina perfecta la resistividad decaería con la temperatura gradualmente hasta llegar a cero. Sin embargo, debido a que no podemos obtener compuestos completamente libres de defectos, siempre observaremos resistencia residual. Existen compuestos en los cuales la resistividad cae abruptamente a cero a temperaturas superiores a la temperatura absoluta, conocidos como superconductores. Figura 11. La temperatura por debajo de la cual los superconductores conducen electricidad con resistencia nula, se denomina temperatura crítica. [2,3]

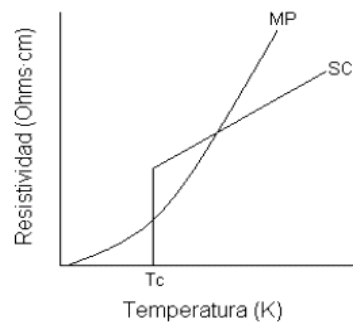


Figura 11: Resistividad en función de la temperatura. Comparación entre el comportamiento de materiales metálicos puros y superconductores.

La teoría BCS creada en 1957 por Bardeen, Cooper y Schrieffer atribuye el fenómeno superconductor a la formación de pares de electrones con espín opuesto, conocidos como pares de Cooper. Los cuales no son dispersados por las imperfecciones de la red, ni por la agitación térmica de los átomos, por lo que se mueven libremente conduciendo la corriente eléctrica con resistencia nula. [5,9]

Los pares de Cooper se forman a través de un proceso de atracción electrón – electrón mediado por fonones. Cuando un electrón en movimiento pasa por un punto de la red, los átomos vecinos cargados positivamente sufren una ligera atracción hacia él. Esto origina una distorsión local en la red, dando lugar a una región abundante en carga positiva, hacia la cual, un segundo electrón en movimiento es



atraído. Fenómeno que continúa a lo largo de la red permitiendo el movimiento de electrones en pares. Figura 12.

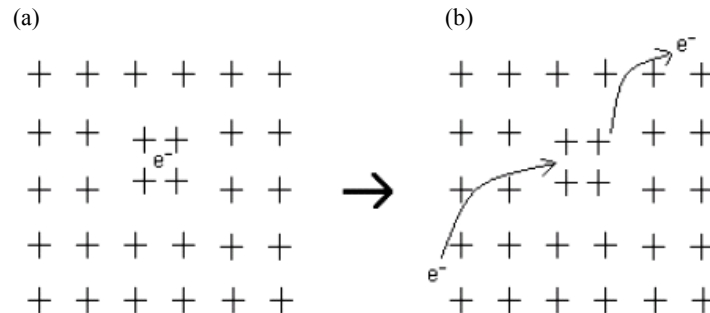


Figura 12: Mecanismo de formación de pares de Cooper

- a) acumulación de carga positiva debida a la atracción de los iones de la red hacia el electrón de conducción
b) atracción de un segundo electrón hacia la zona de carga positiva.

A bajas temperaturas, la baja vibración de los átomos en la red ayuda a estabilizar el mecanismo de formación de pares de Cooper, sin embargo, a medida que esta incrementa hasta alcanzar la temperatura crítica, la vibración se vuelve tan fuerte que destruye la atracción entre los electrones.

Un material superconductor presenta el llamado efecto Meissner, descubierto en 1933 por Meissner y Ochsenfeld. Cuando un material magnético es colocado en la cercanía de un superconductor y la temperatura de éste se encuentra por debajo de su temperatura crítica, una corriente de electrones se crea en su superficie, dando lugar a un campo magnético que se opone al campo externo. Lo cual, evita que las líneas de campo penetren en el material. El efecto Meissner se observa como una repulsión hacia el material magnético por parte del superconductor, la cual, es lo suficientemente fuerte como para provocar la levitación del magneto por encima de este. [3,5]

Dicho comportamiento magnético permite clasificar a los superconductores en dos tipos. En un superconductor tipo I, para cualquier campo magnético aplicado por debajo de un valor denominado campo crítico, H_c , ninguna de las líneas de campo



penetra en la muestra, es decir $B = 0$ en el interior del material. Por lo que actúa como un material diamagnético perfecto. Figura 13.

$$\begin{aligned} \mathbf{B} &= \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M} \\ \text{si } B &= 0 & \text{Por lo tanto } \chi &= -\frac{1}{4\pi} \\ \mathbf{H} &= -4\pi\mathbf{M} \end{aligned}$$

En los superconductores tipo I, el incremento en el campo magnético aplicado reduce la temperatura a la cual se destruye el estado superconductor. Figura 14. De manera que el efecto de la temperatura sobre el campo crítico esta dado como:

$$H_c = H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad \text{Donde } H_0 \text{ es el campo magnético crítico a la temperatura absoluta. [2]}$$

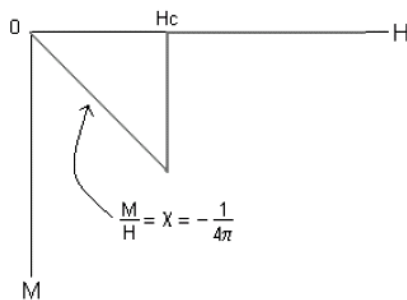


Figura 13: Magnetización como función del campo para un superconductor tipo I
Tomada de McElfrensh, *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements* [8]



Figura 14: Dependencia del campo con la temperatura para un superconductor tipo I
Tomada de Dann, *Reactions and Characterization of Solids* [5]

Un superconductor tipo II, por debajo de un valor llamado campo crítico uno, H_{c1} , se comporta como un superconductor tipo I, de manera que el campo externo no penetra en el material. Sin embargo, al exceder este valor la magnetización negativa del material comienza a disminuir, debido a la penetración parcial de líneas de campo; hasta alcanzar un valor denominado campo crítico dos, H_{c2} , en el cual se destruye estado superconductor. Figura 15. La penetración parcial del campo da lugar a una estructura compleja en la muestra, conocida como estado vórtice, el cual está formado por una mezcla de dos regiones, una en estado superconductor y otra en estado normal [5,8]. Figura 16.

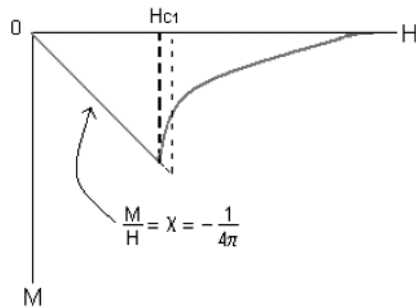


Figura 15: Magnetización como función del campo para un superconductor tipo II
Tomada de McElfrensh, *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements* [8]

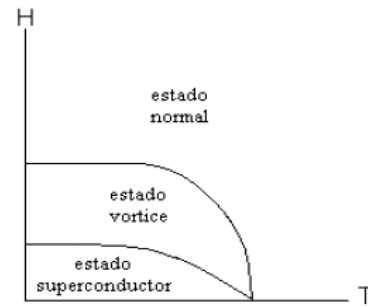


Figura 16: Dependencia del campo con la temperatura para un superconductor tipo II
Tomada de Dann, *Reactions and Characterization of Solids*, [5]

Debido a ello, podemos considerar que los superconductores tipo II no poseen una estructura electrónica homogénea, por lo cual tienden a presentar fenómenos de histéresis. Si seguimos la magnetización de un superconductor tipo II en función de la temperatura, podemos ver que una vez superados los campos críticos, las líneas de campo son retenidas por el material, de manera que exhibe un comportamiento magnético irreversible. Figura 17.

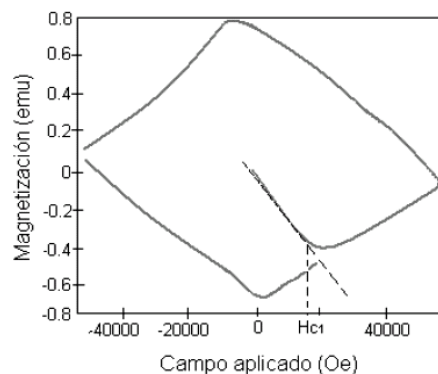


Figura 17: Curva de histéresis para un superconductor tipo II
Tomada de McElfrensh, *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements* [8]

El estudio de cómo se ve afectada la susceptibilidad magnética de un material superconductor en función de la temperatura, nos permite determinar su temperatura crítica. Esto se realiza a través de dos procesos. En el primero se enfría la muestra a temperaturas cercanas al cero kelvin, por lo general a 2K, para después someterla a un campo magnético pequeño y realizar bajo estas condiciones medidas de



susceptibilidad en función de la temperatura. Se conoce como *zero – field – cooled*, ZFC, o Shielding, es decir, medida de escudamiento magnético, ya que la muestra en estado superconductor no permite que las líneas de campo penetren en su estructura, hasta alcanzar la temperatura crítica. El segundo proceso, conocido como *field – cooled*, FC, o medida de efecto Meissner, consiste en someter al material en estado normal, generalmente a temperatura ambiente, a un campo magnético externo, para después realizar medidas de susceptibilidad magnética mientras disminuye su temperatura. [8]. Figura 18.

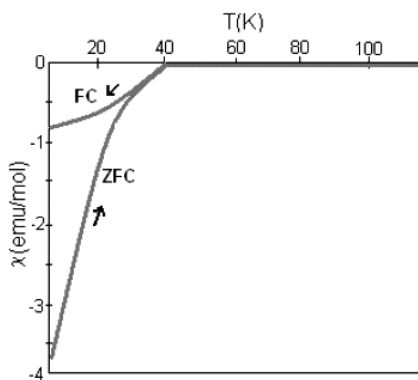


Figura 18: Medidas de magnetización en función de la temperatura a ZFC y FC
Tomada de McElfrensh, *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements* [8]



Referencias

- [1].- Keyser C. A., *Ciencia de Materiales para Ingeniería*, Editorial Limusa, México 1975, pp. 423 – 430.
- [2].- Askeland R. D., Phulé P. P., *La ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Cuarta edición, Grupo editorial Iberoamericana, México 2009, pp. 791 - 815.
- [3].- Smart L., Moore E., *Química del Estado Sólido, Una Introducción*, Editorial Addison Wesley Iberoamericana, EUA 1995.
- [4]. - Kittel C., *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley and Sons, Inc., USA, 1971, pp. 241 – 243.
- [5].- Dann S. E., *Reactions and Characterization of Solids*, Royal Society of Chemistry, Great Britain 2000, pp. 103 -126.
- [6].- Alonso M., Finn E., *Física, Campos y Ondas*, Volumen II, Editorial Fondo educativo iberoamericano S.A., México 1976, pp. 623 – 625.
- [7].- West R. A., *Basic Solid State Chemistry*, Second edition, J. Wiley and Sons, England 2001, pp. 418 – 419.
- [8]. - McElfrensh M., *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements, Featuring Quantum Design's magnetic Property Measurements System*, Quantum Design, USA, 1994.
- [9].- Bednorz J. G., Muller K. A., Perovskite - Type Oxides The New Approach to High - Tc Superconductivity, *Phys.* **B64** (1986) 189.



Metodología experimental

El método de síntesis más ampliamente utilizado para materiales cerámicos, cupratos, aleaciones metálicas y óxidos es la síntesis por reacción en estado sólido. En base a ello, para la obtención de los compuestos pertenecientes al sistema Ni - Bi, se implementó el método de reacción en estado sólido, así como, un método alternativo de síntesis en vía húmeda, la reacción hidrotermal. Este nos permitió sintetizar los compuestos de interés en condiciones más suaves de temperatura y empleando un menor tiempo de reacción. [1,2]

Por otro lado, la obtención de los compuestos pertenecientes a la familia de los oxiníctidos, ha sido reportada a través de reacción en estado sólido en dos pasos, es decir, mediante la obtención de un compuesto precursor, seguida de su incorporación al resto de los componentes para formar el sistema completo. [3-8] En nuestro caso, para la obtención del sistema LnNiBiO, los precursores consistieron en aleaciones de LnBi, donde Ln es un elemento lantánido como lantano, gadolinio y terbio.

Reacción en estado sólido

Las reacciones químicas en estado sólido son todas aquellas en las que interviene un sólido, ya sea como reactivo o como producto de la reacción; así como, aquellas es las que la reacción se lleva a cabo exclusivamente en fase sólida, como es el caso de las reacciones sólido – sólido.

Las reacciones sólido – sólido conocidas como cerámicas, son aquellas que requieren de temperaturas elevadas para llevarse a cabo. En estas los reactivos tienen poco contacto entre sí, comparado con el que tienen en reacciones realizadas en fluidos, y la transferencia de masa se realiza por difusión, ya sea en masa o a lo largo de las zonas de contacto íntimo entre las partículas sólidas, denominadas fronteras de grano. [9]



La difusión es el movimiento de los átomos en un material, provocada para eliminar las diferencias de concentración, dando lugar a una composición homogénea. Hay diversas formas de difusión, de las cuales las más comunes son la difusión por vacantes e intersticial. La primera implica la sustitución de átomos, debido a que un átomo deja su lugar en la red para ocupar una vacante cercana, originando un nuevo sitio vacío. Mientras que, en la difusión intersticial un átomo se mueve de un intersticio a otro, sin la necesidad de la existencia de vacantes. [10]

Entre los factores que afectan el flujo de átomos durante la difusión se encuentran:

- El gradiente de concentración, que indica como varía la composición a lo largo del material. Este determina el flujo de átomos, ya que mientras el gradiente de concentración sea elevado, el flujo también lo será, decreciendo gradualmente conforme este se reduce.
- El tiempo; la difusión es un proceso lento, ya que implica el movimiento de un gran número de átomos para producir una estructura uniforme. Este puede reducirse mediante la aplicación de temperaturas elevadas, así como, acortando las distancias de difusión lo más posible, a través de una molienda homogénea de los reactivos a nivel de partículas, es decir del orden de micrómetros, incrementando a su vez el área superficial de contacto entre ellos.
- La temperatura; el calentamiento proporciona la energía de activación necesaria para que un átomo se mueva de un lugar a otro. Esta suele ser menor en una difusión intersticial que en una por vacantes. [10]. Figura 19. En el caso de los iones, éstos sólo pueden difundirse hacia sitios que poseen la misma carga, deformarse físicamente para poder pasar entre iones adyacentes así como atravesar regiones de carga opuesta, desplazándose



distancias relativamente elevadas, por lo que su energía de activación es mayor.

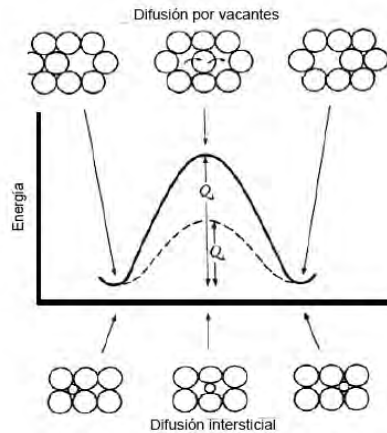


Figura 19: Energía de activación implicada en procesos de difusión
Tomada de Askeland, La ciencia e ingeniería de los materiales [10]

Las reacciones sólido – sólido se llevan a cabo a través de dos procesos, la nucleación y el crecimiento cristalino. El primero involucra la formación de un núcleo o pequeño cristal con la estequiometría y forma del compuesto deseado; el cual, para ser estable debe ser considerablemente más grande que la celda unitaria y contener al menos 10 átomos. La nucleación es el proceso más difícil debido a la diferencia estructural entre reactivos y productos. El crecimiento cristalino en cambio es el proceso más tardado, involucra la difusión a través de las nuevas fronteras de fases, originadas entre el producto formado y los reactivos iniciales. [11]

En las reacciones en estado sólido la purificación del producto, en la mayoría de los casos no es posible, debido a la elevada solubilidad entre las fases formadas. Por lo que, se debe evitar pesar un exceso de reactivos, así como, el uso de reactivos higroscópicos o de composición variable. A fin de no perder la estequiometría, se debe evitar también el uso de reactivos volátiles o sensibles al aire. De ser necesario el uso de estos, se pueden utilizar tubos sellados para evitar la pérdida de reactivos. [12]



Las reacciones en tubos sellados, de cuarzo o vidrio, así como, en cápsulas de metales preciosos, como 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 obtención tanto de los compuestos del sistema Ni - Bi, como de las aleaciones precursoras del sistema LnTmPnO, se llevó a cabo a partir de los elementos correspondientes en estado sólido. A diferencia del nitrógeno y del fósforo, el arsénico, el antimonio y el bismuto, presentan una elevada tendencia a hacia el comportamiento catiónico. [13] Así también, la elevada reactividad de los elementos lantánidos con el oxígeno, nos llevó a considerar la necesidad de atmósferas controladas y del uso de ampollas selladas de cuarzo.

Por otra parte la gran diferencia entre los puntos de fusión de los elementos constituyentes: níquel 1453 °C, lantano 920 °C, gadolinio 1312 °C y terbio 1356 °C, respecto al bismuto 271 °C, así como la elevada volatilidad de este último, obliga a utilizar un exceso de bismuto en las muestras para compensar su pérdida durante el calentamiento. [8,12]

Sin embargo, debido a la gran cantidad de aleaciones que componen los sistemas Ln – Bi, así como al reducido intervalo de composición correspondiente a la aleación binaria LnBi no es recomendable utilizar un exceso de reactivo. [14,15] Debido a ello nos vimos en la necesidad de realizar incrementos graduales de temperatura, lo que a su vez derivó en la necesidad de tiempos prolongados de síntesis.

La síntesis de los compuestos pertenecientes al sistema LnTmPnO ha sido reportada empleando diferentes temperaturas de síntesis, desde 800 °C hasta 1200 °C. [3-8] La obtención de los compuestos pertenecientes al sistema LnNiBiO a partir de las aleaciones precursoras se llevó a cabo mediante tratamientos térmicos sucesivos, en ampollas de cuarzo selladas a vacío, para evitar la oxidación



excesiva de las muestras, debida a la relativamente elevada reactividad de los bismuturos frente al oxígeno, en comparación con los correspondientes arseniuros. [16]

Reacción Hidrotermal

La reacción hidrotermal es un método de síntesis en vía húmeda que permite obtener sustancias cristalinas a partir de sales inorgánicas en solución acuosa, a alta temperatura y alta presión, de manera que al incrementar la cinética de la reacción, puedan obtenerse compuestos que por otros medios tardarían mucho en sintetizarse. Su objetivo es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema, para hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales; en donde el agua, ya sea en fase líquida o en fase vapor, actúa tanto como disolvente, como medio transmisor de presión. [11]

Es un método utilizado tanto en síntesis como en crecimiento cristalino; especialmente útil para sintetizar muestras que no son estables cerca de su punto de fusión, o que presentan una elevada presión de vapor cerca de este. Según la metodología empleada se puede clasificar en:

- Síntesis hidrotermal isotérmica: metodología empleada comúnmente con fines preparativos, en los que no son introducidos gradientes de temperatura y no se requiere gran eficiencia de transporte.
- Síntesis hidrotermal con gradiente de temperatura: metodología comúnmente empleada para crecimiento de cristales, en la cual, los productos de reacción son transportados desde una región de gran solubilidad, usualmente la región de mayor temperatura, a otra de menor solubilidad, la región fría. Esta tiene dos variantes, el método de la solubilidad retrograda, donde la dirección de transporte es la inversa, y el método de decrecimiento de la temperatura, donde la fase deseada, saturada a elevada temperatura, es precipitada de la disolución por enfriamiento.



La reacción se lleva a cabo en cámaras cerradas denominadas autoclaves, que son cilindros de acero de paredes gruesas y tapa hermética, capaces de soportar temperaturas del orden de 100 a 600 °C y presiones elevadas por largos periodos de tiempo. Pueden ser de dos tipos: autoclaves de presión autógena y con control externo de presión.

Las primeras están formadas por recipientes independientes, en donde la presión está determinada por el grado de llenado del recipiente y por la naturaleza de las especies volátiles introducidas o producidas durante el proceso. De manera que la presión puede ser estimada a través del diagrama de variación de la presión con respecto a la temperatura, a volumen constante, para el disolvente empleado, en este caso el agua. Figura 20.

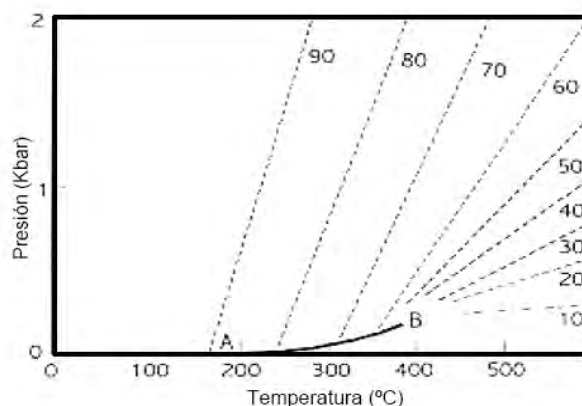


Figura 20: Diagrama $P = f(T)$ para el agua a volumen constante. Cada curva corresponde al porcentaje de ocupación de la autoclave. Tomada de A. West., Basic Solid State Chemistry [11]

Son especialmente útiles para llevar a cabo síntesis en condiciones subcríticas, es decir, por abajo del punto crítico del agua, 374.1 °C y 218.3 atm. Para evitar su corrosión se pueden emplear materiales inertes como forros o camisas en el interior de la autoclave, tales como plata, platino, oro, cuarzo o teflón, según la temperatura a alcanzar. La ventaja de emplear autoclaves encamisadas en teflón, es que permite trabajar con materiales corrosivos, como ácidos, incluido el HF, y con medios alcalinos, hasta una temperatura de 250 °C y 30 Kbar de presión.

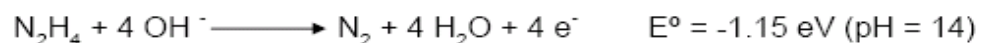


Las autoclaves con control externo de la presión pueden alcanzar presiones más elevadas mediante el llenado completo del recipiente y su compresión antes de comenzar el calentamiento; siendo especialmente útiles para síntesis en condiciones críticas.

La síntesis de un compuesto por método hidrotermal puede llevarse a cabo mediante diversas reacciones; sin embargo, lo más común es emplear una reacción de oxido reducción, la cual, es una reacción de transferencia de electrones de una especie a otra, donde la especie que se oxida pierde electrones y la especie que se reduce los gana. Esta involucra la presencia de un agente oxidante y de un agente reductor, en donde, el primero toma los electrones del agente reductor, oxidándolo; mientras que el agente reductor, es quien cede sus electrones al agente oxidante, con lo cual produce su reducción. [17]

La obtención de NiBi y NiBi₃ por reacción hidrotermal se realizó a partir de sales de Bi³⁺ y Ni²⁺, empleando hidrazina hidratada N₂H₄·H₂O como agente reductor, la cual, además de presentar un elevado poder reductor en medio básico, juega un importante papel en la nucleación y crecimiento del producto, debido a su carácter de ligante débil; siendo ampliamente utilizada en la obtención de compuestos unidimensionales, como nanopartículas, nanotubos y nanoplacas. [2,18]

La reacción de oxidación de la hidrazina, mediante la cual, se favorece la reducción de las especies presentes en solución, es la siguiente: [17,18]



La hidrazina es una sustancia dibásica que se protona en medio acuoso, por lo que el pH afecta de manera directa sus propiedades oxido – reductoras. Por otro lado el bismuto puede presentarse en forma de iones tetra y pentavalentes, siendo los primeros los más comunes. Estos se hidrolizan fácilmente dando lugar a iones más estables como el ión bismutilo BiO⁺ y el ión bismutato BiO₃⁻, los cuales a su vez



dan lugar a sales insolubles, cuya precipitación comienza incluso a valores de pH considerablemente ácidos, por lo que para conservar los iones de Bi^{3+} en solución es necesario mantener un medio ácido. [19,20]

El diagrama de potencial en función del pH para la hidrazina nos indica que su potencial se reduce considerablemente a pH ácidos. Lo que nos lleva a que la reducción de Bi^{3+} a Bi^0 , cuyo potencial estándar es de 0.308 V, aunque es viable en medio ácido, es poco cuantitativa. Mientras que la reducción de Ni^{2+} a Ni^0 , debido a su bajo potencial estándar ($E^\circ = - 0.236 \text{ V}$) es completamente inviable en dicho medio. [17]

Debido a ello, se llevó a cabo la reacción en medio básico (pH > 12), donde las especies presentes fueron sales básicas de bismuto y los correspondientes hidróxidos de bismuto y de níquel, cuyos potenciales de reducción elevados hicieron posible y altamente cuantitativa la reacción con la hidrazina.

**Equipo, instrumentos y reactivos utilizados**

- Balanza digital OHAUS modelo E – 120. Capacidad máxima de 120 g. Capacidad mínima de 0.001g.
- Mortero y pistilo de ágata de alta densidad. Composición de 99.9% SiO₂ Dureza de Mohs 7.
- Empastilladora SPECAC Diámetro de 6 mm. Resistencia máxima de 10 toneladas.
- Autoclave de acero inoxidable con encamisado de teflón, control externo de presión y temperatura. Capacidad de 100 mL.
- Horno de resistencia Lindberg, modelo 5184. Temperatura máxima 1200 °C.
- Difractómetro de polvos Bruker axs D8 Advance con software Diffrac Plus Release 2000
- Microscopio electrónico de barrido Leica-Cambridge con detector EDS y WDX para análisis químico y con presentación de imágenes bajo ambiente Windows.
- Susceptómetro MPMS Quantum Design, modelo 5S. Resolución 1×10^{-9} emu y 0.01 K. Intervalo de operación de 1.9 K a 400 K.
- PPMS Quantum Design

- Tantalio en hojas. Espesor de 0.025 mm. Pureza 99.9 %. Aldrich.
- Tubos de cuarzo. Diámetro externo de 10 mm. Diámetro interno 8 mm.
- Papel para pesar de 6 in de lado. Aldrich
- Papel filtro. Diámetro 12.5 cm. Número 2. Whatman.
- Lantano en polvo. Pureza 99.9 %. Maya 40. Bajo aceite. Sigma – Aldrich.
- Lantano en piezas. Pureza 3N. Bajo aceite. ESPI.
- Gadolinio en polvo. Pureza 99 %. Maya 40. Sigma – Aldrich.
- Terbio en piezas. Pureza 99.9 %. REacton.
- Terbio en polvo. Pureza 99 %. Maya 40. Sigma – Aldrich.
- Bismuto en piezas. Pureza 99.999 %. Sigma – Aldrich.
- Níquel en polvo. Pureza 99.9 %. Strem Chemicals.
- Óxido de Níquel NiO. Pureza 99.99 %. Strem Chemicals.
- Óxido de Níquel negro Ni₂O₃. Pureza 99.99 %. Alfa Aesar.
- Acetona (CH₃)₂CO Pureza 99.77 % Reactivo ACS. J. T. Baker.
- Nitrato de bismuto Bi(NO₃)₃·5H₂O. Pureza 99.99 %. Sigma – Aldrich.
- Sulfato de Níquel NiSO₄·6H₂O. Pureza 99.99 %. Sigma – Aldrich.
- Hidrazina monohidratada N₂H₄ 64 – 65 %. Grado reactivo 98 %. Sigma – Aldrich.
- Ácido Clorhídrico HCl. Reactivo ACS 37 %. Sigma – Aldrich.
- Alcohol etílico. Pureza 99.5 %. Reactivo ACS. Sigma – Aldrich.



Procedimiento Experimental

Sistema Ni – Bi

- Síntesis por reacción hidrotermal

Para la obtención de NiBi y NiBi₃ por reacción hidrotermal se modificó el procedimiento descrito por Park, Kang, Hana y Vogt. [2]

La reacción se llevó a cabo en una autoclave de 100 mL, ocupada al 50% de su capacidad. Se empleó agua como disolvente y se agregaron las cantidades estequiométricas necesarias de Bi(NO₃)₃·5H₂O y NiSO₄·6H₂O para la obtención del producto deseado, así como hidrazina hidratada en una relación de 20% en volumen. Tabla 1. La reacción se efectuó a 150 °C durante 18 horas, alcanzando una presión máxima de 185 lb/in² (12.58 atm) El producto fue lavado con ácido clorhídrico 1M seguido por múltiples lavados con etanol.

Tabla 1: Reactivos empleados, porcentaje y cantidad correspondientes al compuesto deseado de NiBi y NiBi₃.

Producto	Cantidad (g)	Reactivos	Cantidad (g)	Fracción molar		Hidrazina (mL)	Disolvente (mL)
NiBi	0.5	NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.54	Ni	0.55	10	40
		Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	0.81	Bi	0.45		
NiBi	0.75	NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.81	Ni	0.55	15	35
		Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	1.22	Bi	0.45		
NiBi	1	NiSO ₄ ·6H ₂ O	1.08	Ni	0.55	20	40
		Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	1.63	Bi	0.45		
NiBi ₃	0.75	NiSO ₄ ·6H ₂ O	1.55	Ni	0.25	15	35
		Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	0.29	Bi	0.75		
NiBi ₃	0.75	NiSO ₄ ·6H ₂ O	1.5	Ni	0.3	15	35
		Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	0.34	Bi	0.7		

- Síntesis por reacción en estado sólido

La obtención del compuesto NiBi₃, se llevó a cabo por reacción en estado sólido, para ello se modificó el procedimiento descrito por Fujimori, Kan y Shinozaki. [1]

Se partió de níquel y bismuto en polvo, de los cuales se pesaron las cantidades estequiométricas necesarias para el compuesto. Tabla 2. Se incorporaron los reactivos, se molieron por alrededor de 30 minutos y se formó una pastilla empleando 1 tonelada de presión. Una vez empastillados, se envolvió la pastilla en



hoja de tantalio, para evitar la pérdida de bismuto. Se introdujo la pastilla envuelta en un tubo de cuarzo, el cual fue sellado después de realizar un vacío aproximado de 10^{-5} Torr empleando una bomba difusora.

Se llevó a cabo un calentamiento gradual en horno de resistencias, a 15°C por hora hasta 1000°C , temperatura en la que permaneció durante 3 días. Una vez concluido el tiempo de reacción se bajó la temperatura gradualmente a 15°C por hora hasta temperatura ambiente.

Tabla 2: Cantidad de reactivos empleados en la obtención de NiBi_3 .

Reactivos	Fracción molar	Cantidad (g)	Temperatura máxima ($^{\circ}\text{C}$)
Ni en polvo	0.249	0.086	1000
Bi en polvo	0.749	0.915	
Ni en polvo	0.265	0.091	1000
Bi en polvo	0.735	0.894	

Sistema LnTmPnO

Aleaciones precursoras LnBi ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Tb}$)

Para la obtención de las aleaciones LaBi , GdBi y TbBi por reacción en estado sólido se modificó el procedimiento descrito por Nomura, Hayakawa y Ono. [14]

Se pesaron las cantidades estequiométricas necesarias de bismuto y del lantánido correspondiente: lantano, gadolinio o terbio para cada una de las muestras. **Tabla 3.** Se incorporaron y mezclaron los reactivos, para después envolverlos en hoja de tantalio. La manipulación de los reactivos se llevó a cabo en una cámara de guantes bajo atmósfera inerte de argón, en la cual, una vez concluido el proceso anterior, se introdujo cada muestra en un tubo de cuarzo, que después fue sellado a vacío.

El tratamiento térmico se llevó a cabo en un horno de resistencias, mediante un calentamiento gradual en tres rampas. La primera a 5°C por hora hasta alcanzar 271°C , temperatura en la que permaneció durante 3 días. La segunda a 15°C por hora



hasta alcanzar 550 °C, temperatura en la que permaneció durante 7 días. Finalmente a 30 °C por hora hasta alcanzar 1000 °C, en el caso de las aleaciones de LaBi y GdBi, y 1100 °C, en el caso de la aleación de TbBi; temperatura en la que permaneció durante 7 días.

Tabla 3: Reactivos empleados, porcentaje y cantidad correspondientes al compuesto deseado.

Producto	Reactivos	Proporción atómica (%)	Porcentaje en peso (%)	Cantidad (g)	Temperatura máxima (°C)
LaBi	La en trozos	50	41.5	0.439	1000
	Bi en polvo	50	58.5	0.620	
LaBi	La en polvo	50	41.45	0.459	1000
	Bi en polvo	50	58.5	0.620	
GdBi	Gd en polvo	50	44	0.440	1000
	Bi en polvo	50	56	0.560	
TbBi	Tb en polvo	50	43	0.432	1100
	Bi en polvo	50	57	0.570	

LnNiBiO (Ln = La, Gd, Tb)

La obtención de los compuestos LaNiBiO y GdNiBiO se llevó a cabo por reacción en estado sólido a partir de óxido de níquel (II) y las aleaciones de LaBi y GdBi respectivamente. Para ello se pesaron las cantidades necesarias de reactivos, los cuales, se incorporaron mediante molienda por alrededor de 30 minutos. Una vez reducido el tamaño de partícula, se formó una pastilla empleando 1 tonelada de presión. Esta se envolvió en hoja de tantalio y se metió en un tubo de cuarzo, el cual, finalmente se selló a vacío. La manipulación de los reactivos se llevó a cabo en una cámara de guantes bajo atmósfera inerte de argón.

Las muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos sucesivos en horno de resistencias empleando diferentes temperaturas de síntesis. Entre cada tratamiento se repitió el proceso de incorporación y molienda de reactivos antes señalado. La cantidad de reactivos y los tratamientos empleados se muestran en las tablas 4 y 5.

Tabla 4: Reactivos, cantidad y tratamiento térmico empleados en la obtención de LaNiBiO.

Reactivos	Cantidad (g)	Velocidad de calentamiento	Temperatura máxima (°C)	Tiempo de reacción (horas)	Tiempo total de síntesis (horas)
-----------	--------------	----------------------------	-------------------------	----------------------------	----------------------------------



LaBi	0.701	200° C / hr	800	10	10
NiO	0.149				
Muestra anterior		200° C / hr	800	10	20
Muestra anterior		200° C / hr	800	10	30
Muestra anterior		200° C / hr	800	10	40
LaBi	0.703	200° C / hr	900	20	20
NiO	0.150				
Muestra anterior		200° C / hr	900	30	50
LaBi	0.620	200° C / hr	950	50	50
NiO	0.134				
LaBi	0.320	200° C / hr	1000	5	5
NiO	0.069				
Muestra anterior		200° C / hr	1000	5	10

Tabla 5: Reactivos, cantidad y tratamiento térmico empleados en la obtención de GdNiBiO.

Reactivos	Cantidad (g)	Velocidad de calentamiento	Temperatura máxima (°C)	Tiempo de reacción (horas)	Tiempo total de síntesis (horas)
GdBi	0.4154	200° C / hr	1000	5	5
NiO	0.0847				
Muestra anterior		200° C / hr	1000	5	10
Muestra anterior		200° C / hr	1000	5	15
GdBi	0.417	200° C / hr	1100	5	5
NiO	0.09				
Muestra anterior		200° C / hr	1100	5	10

La obtención del compuesto de TbNiBiO se llevó a cabo por reacción en estado sólido a partir de la aleación de TbBi y óxido de níquel (II). El manejo e incorporación de reactivos fue el mismo que en las muestras anteriores. Sin embargo en este caso se llevo a cabo un calentamiento gradual a 60° C por hora hasta alcanzar 1000° C, temperatura en la que permaneció durante 7 días. Como segundo tratamiento se realizó un calentamiento a 200 °C por hora hasta 1000 °C, temperatura en la que permaneció durante 36 horas. La cantidad de reactivos y tratamientos empleados se muestran en la tabla 6.

Tabla 6: Reactivos, cantidad y tratamiento térmico empleados en la obtención de TbNiBiO.

Reactivos	Cantidad (g)	Velocidad de calentamiento	Temperatura máxima (°C)	Tiempo de reacción
TbBi	0.745	60° C/hr	1000	7 días
NiO	0.153			
Muestra anterior		200° C / hr	1000	36 horas



Para todos los casos descritos la reacción efectuada fue la siguiente:



Adicionalmente se intentó sintetizar LaNiBiO, GdNiBiO y TbNiBiO a partir de níquel, óxido de níquel (III) y la aleación precursora correspondiente, a través de la siguiente reacción:



El manejo e incorporación de reactivos fue el mismo que en las muestras anteriores. El tratamiento térmico empleado fue calentamiento a 200° C por hora hasta alcanzar los 850° C, temperatura en la que permaneció durante 36 horas. Así también, se intentó sintetizar el compuesto de GdNiBiO a partir de los reactivos mencionados empleando un calentamiento a 200° C por hora hasta alcanzar los 850° C, temperatura en la que permaneció durante 48 horas. La cantidad de reactivos y los tratamientos empleados se muestran en la tabla 7.

Tabla 7: Cantidad de reactivos empleados en la obtención de LaNiBiO y GdNiBiO a partir de Ni₂O₃.

Producto	Reactivos	Cantidad (g)	Velocidad de calentamiento	Temperatura máxima (°C)	Tiempo total de síntesis (horas)
LaNiBiO	LaBi	0.419	200° C / hr	850	36
	Ni ₂ O ₃	0.062			
	Ni	0.023			
GdNiBiO	GdBi	0.415	200° C / hr	850	36
	Ni ₂ O ₃	0.063			
	Ni	0.024			
GdNiBiO	GdBi	0.410	200° C / hr	850	48
	Ni ₂ O ₃	0.062			
	Ni	0.022			
TbNiBiO	TbBi	0.414	200° C / hr	850	36
	Ni ₂ O ₃	0.064			
	Ni	0.023			

Caracterización Estructural y Análisis de Propiedades Electrónicas y Magnéticas

El análisis estructural de las muestras sintetizadas se llevó a cabo mediante difracción de rayos X por el método de polvos, para lo cual se utilizó un difractómetro D8 Advance BRUKER AXS, empleando la longitud característica de la radiación de cobre $k_{\alpha 1} = 1.5405 \text{ \AA}$. La técnica de difracción de rayos X se basa en el fenómeno de



dispersión que sufre la radiación electromagnética, de longitud de onda correspondiente a 0.1 y 100 Å, cuando interactúa con una muestra sólida. [9,21]

Los haces de rayos X que inciden sobre un cristal son dispersados por los átomos que lo forman dando lugar a fenómenos de interferencia, en su mayoría destructiva. Sin embargo, debido al orden periódico de los átomos en la red, algunas ondas dispersadas se encuentran en fase. Esta interferencia positiva da lugar al fenómeno de difracción el cual puede ser explicado por medio de la Ley de Bragg:

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

Donde:

λ es la longitud de onda de los rayos X que inciden sobre la muestra

d es la distancia interplanar

θ es el ángulo de difracción

La técnica de difracción de rayos X nos permite obtener información sobre el sistema cristalino y las dimensiones de la celda unitaria que conforman al material, así como, información sobre su estructura interna, tal como la naturaleza de los átomos y las posiciones que estos ocupan en la red cristalina.

Para la interpretación de los difractogramas obtenidos se utilizaron los patrones de difracción de la base de datos ICDS, Inorganic Crystal Structural Data, del programa Find it. La obtención de parámetros de red y la elucidación de la estructura de las muestras sintetizadas se llevó a cabo con ayuda del método computacional de refinamiento de estructuras cristalinas conocido como Método Rietveld. Una vez obtenidos los datos cristalográficos, se empleó el programa Diamond 3.0 para la construcción de las estructuras.

Como técnica de apoyo en el análisis de las muestras correspondientes al sistema Ni – Bi, se empleó microscopía electrónica de barrido. La microscopía electrónica es una técnica útil en la caracterización de materiales, ya que proporciona información de la morfología, la estructura superficial y la composición de las muestras. [9,12]



Los diferentes modos de operación dan lugar a las principales clases de microscopios electrónicos. El microscopio electrónico de transmisión (Transmission electron microscope TEM), opera mediante dispersión elástica, en la cual, los electrones pasan a través de muestras de poco espesor, sin presentar un cambio detectable en su energía, con lo que obtienen una imagen ampliada de esta.

El microscopio electrónico de barrido (Scanning electron microscope SEM), opera mediante dispersión inelástica; en la cual, una cierta cantidad de electrones son reflejados por la superficie de la muestra, mientras que la porción de la energía del haz de electrones dispersada, da lugar a electrones secundarios y retrodispersados, así como, a radiación electromagnética en forma de rayos X característica de los elementos que componen la muestra. Los primeros permiten obtener imágenes e información sobre la morfología del material, mientras que los rayos X constituyen la base del análisis elemental.

Para el análisis de las propiedades electrónicas de las muestras correspondientes a los sistemas Ni - Bi y LnTmPnO, se realizaron medidas de resistividad en función de la temperatura empleando el equipo PPMS Quantum Design, bajo la técnica de cuatro puntas. Esta consiste en colocar cuatro alambres sobre la muestra a medir, de manera que dos suministren una corriente constante y el cambio en la resistencia de la muestra con respecto a la variación de la temperatura se mida a través de la diferencia de potencial registrada en los otros dos alambres.

Para el análisis de las propiedades magnéticas se realizaron medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura empleando el equipo MPMS Quantum Design con resolución de 1×10^{-9} emu de magnetización y 0.01K de temperatura, bajo la técnica Shielding – Meissner, antes descrita. Así como, en el caso de las muestras pertenecientes al sistema Ni - Bi, se realizaron medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado, para la determinación del campo crítico uno H_{c1} .



En el apéndice 1 y 2 se podrá encontrar una descripción más detallada de las técnicas de difracción de rayos X y microscopía electrónica. A continuación se hace una descripción general del Método Rietveld.

Método Rietveld

El método Rietveld es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas, que consiste en un ajuste teórico del patrón de difracción obtenido experimentalmente de una muestra por el método de polvos, mediante la aplicación de un modelo que incluye factores estructurales y experimentales. [22,23]

Consiste en ajustar teóricamente parámetros estructurales como parámetros de red, deslizamientos atómicos, anisotropía y tensiones de red, entre otros, así como, factores experimentales que dependen de las condiciones instrumentales y de medida. En el cual, los parámetros de referencia se modifican ajustando el perfil completo del patrón de difracción al difractograma de la muestra de polvos.

La función a corregir es una diferencia entre la intensidad de las reflexiones observadas experimentalmente y la intensidad calculada a partir de los factores de estructura, obtenidos de los valores del modelo estructural o patrón de referencia. En donde los parámetros escogidos van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico.

Para ello es necesario definir una función perfil que modele los picos de difracción, así como, funciones que modelen el ancho a media altura de cada pico, la asimetría, la orientación preferencial, el fondo, entre otros factores; las cuales, de manera general se encuentran definidas de la siguiente manera:

- Función Perfil: Es modelada mediante una función Pseudo - Voit, es decir, por una mezcla entre una función Gaussiana y una Loretziana. Donde la primera modela las contribuciones a la forma del pico debidas a los factores



instrumentales del equipo; mientras que la segunda modela el ensanchamiento del pico debido al tamaño de grano de los cristales dispuestos en forma aleatoria en la muestra de polvos.

- Ancho a media altura: Es modelado mediante una función polinomial tangencial, en donde los parámetros que definen la forma del pico son u , v y w .
- Tratamiento de fondo: Modelado mediante una función polinomial de orden 5. Ayuda a eliminar la radiación de fondo, la cual se presenta debido a dispersión de la muestra, divergencia del haz de rayos X, fluorescencia de la muestra, presencia de importantes cantidades de material amorfo, dispersión del sustrato sobre el que se deposita la muestra o dispersión ocasionada por el aire.
- Factores de Lorentz - polarización: Parámetros relacionados con la geometría con la cual se lleva a cabo la toma de las intensidades de los haces difractados.
- Asimetría: Función mediante la cual se corrige la asimetría observada de manera experimental, especialmente en ángulos pequeños, debida a efectos instrumentales, como la divergencia axial del haz de rayos X sobre la muestra.
- Orientación preferencial: Función que ayuda a corregir la modificación en la intensidad de los picos debida a la orientación preferencial que adquieren los cristales en una muestra en polvo, que no fue distribuida aleatoriamente de manera adecuada. [23]

Entre los programas de cómputo más conocidos capaces de efectuar el refinamiento por el método Rietveld, se encuentran Fullprof, DBWS, GSAS y Rietan. En el presente trabajo se empleó Fullprof para la evaluación de los difractogramas de las muestras sintetizadas. Existen también diferentes criterios para evaluar que tan



adecuado ha sido un refinamiento, entre las que se destacan: la figura de mérito F_N , el parámetro de Wolff M_{20} y el parámetro de bondad de ajuste χ , para el cual, un valor de $\chi \leq 1.3$, es indicativo de un refinamiento satisfactorio. [22,24]

La utilidad del método Rietveld radica en que nos permite refinar para cada fase presente los parámetros de posición atómica, ocupación, fondo, aberraciones debidas a la muestra, presencia de componentes amorfos y factores que provocan el ensanchamiento de las reflexiones, como son, efectos debidos al tamaño del dominio cristalino y microtensiones en la red. Una ventaja adicional es que permite el refinamiento de varias fases de forma simultánea.

**Referencias:**

- [1]. - Fujimori Y., Kan S., Shinozaki B., Superconducting and Normal State Properties of NiBi₃, *J. of Phys. Soc. Of Japan*, **69** (2000) 3017.
- [2]. - S. Park, K. Kang, W. Hana, T. Vogt, Synthesis and Characterization of Bi Nanorods and Superconducting NiBi Particles, *Journal of Alloys and Compounds* **400**, 88–91(2005)
- [3].- Zimmer B. L., Jeitschko W., Albering J. H., Galum R. Reehuis M., The Rare Earth Transition Metal Phosphide Oxides LnFePO, LnRuPO and LnCoPO with ZrCuSiAs Type Structure, *J. Alloy Comp.*, **229**, 2 (1995) 238.
- [4]. - Kamihara Y., Watanabe T., Hirano M., Hosono H., Iron – Based Layered Superconductor La(O_{1-x}F_x)FeAs (x = 0.05 – 0.12) with T_c = 26 K, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 3293.
- [5].- H. Wen, G. Mu, L. Fang, H. Yang, X. Zhu, Superconductivity at 25 K in Hole Doped (La_{1-x}Sr_x)OFeAs, arXiv: 0803.3021 (2008)
- [6].- Chen X. H., Wu T., Wu G., Liu R. H., Chen H. and Fang D. F., Superconductivity at 43 K in Samarium-Arsenide Oxides SmFeAsO_{1-x}F_x. *Nature* **453** (2008) 761.
- [7].- Kozhevnikov V. L., Leonidova O. N., Ivanovskii A. L., Shein I. R., Goshchitskii B. N, and Karkin A. E., New Enlargement of Novel Class of Superconductors, *JETP lett.* **87** (2008) 747.
- [8].- Junyi Ge, Shixun Cao, Jincang Zhang, Superconductivity in Nickel-Based Compound GdONiBi and Hole Doped Gd_{0.9}Sr_{0.1}ONiBi arXiv: 0807.5045 (2008)
- [9].- Albella J. M., Cintas M. A., Miranda T., *Introducción a la Ciencia de los Materiales*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid 1993, pp.192-195, 530 – 535, 548 – 552.
- [10].- Askeland R. D., *La Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Grupo Editorial Iberoamericana, México 1987, pp. 77 - 88.
- [11].- West R. A., *Basic Solid State Chemistry*, Second edition, J. Wiley and Sons, England 2001, pp. 418 – 419.
- [12].- Dann S. E., *Reactions and Characterization of Solids*, Royal Society of Chemistry, Great Britain 2000, pp. 103 -126.
- [13].- Cotton A., Wilkinson G., *Química Inorgánica Avanzada*, Editorial Limusa, México 1990, pp. 538 - 541.
- [14].- Nomura K., Hayakawa H., Ono s., The Lanthanum – Bismuth Alloy System, *J. of Less Common Metals*, **52** (1977) 259.
- [15].- T. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, American Society for Metals, Vol I, Estados Unidos, 1986.
- [16].- antes [15].- Yoshihara K., Taylor J. B., Calvert L.D., Despault J. G., Rare – Earth Bismuthides, *J. of Less Common Metals*, **41** (1975) 329
- [17].- Harris C. D., *Análisis Químico Cuantitativo*, Editorial Reverté, España 2001, pp. 331.
- [18].- Jin Y., Tang K., An C., Huang L., Hydrothermal Synthesis and Characterization of AgInSe₂ Nanorods, *Journal of Crystal Growth* **253**, 429–434 (2003)
- [19].- Vogel's *Qualitative Inorganic Analysis*, Longman Seventh Edition England 1996.
- [20].- Charlot G., *Curso de Química Analítica General*, Tomo III, Editorial Toray-Masson, España 1975.
- [21].- Wormald J., Métodos de Difracción, Editorial Reverté, S.A. España 1979, pp. 61 – 64.
- [22].- Young R. A., *The Rietveld Method*, International Union of Crystallography, Oxford University Press, USA 1993
- [23].- Petrick C. S., Castillo B. R., Método Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas, *REVCUNI*, **9** (2005), 1.
- [24].- Smith G., Snyder R., F_N: A Criterion for Rating Powder Diffraction Patterns and Evaluating for Reliability of Powder - Pattern Indexing, *J. Appl. Cryst* **12** (1979) 60.



Sistema Ni – Bi

- NiBi

La síntesis de los compuestos pertenecientes al sistema Ni - Bi ha sido reportada por reacción en estado sólido [1,2]. En el caso del compuesto binario NiBi, su obtención implica un calentamiento a 600 °C con tiempos prolongados de reacción, que van desde 6 hasta 21 días [1]. Debido a ello se empleó como método alternativo la síntesis por reacción hidrotermal, la cual, una vez establecidas las condiciones óptimas permite obtener el compuesto completamente libre de impurezas.

Considerando la capacidad de la autoclave utilizada, la cantidad de reactivos y el porcentaje de ocupación los fueron factores determinantes en la obtención del producto, ya que, como se explicó anteriormente estos fijan la presión del sistema. La autoclave se empleó a un 50 % de su capacidad, mientras que la proporción de reactivos fue constante y estuvo determinada por la estequiometría de la reacción. El producto deseado se obtuvo pesando los reactivos correspondientes para 0.5 g, 0.75 g y 1 g de producto. Sin embargo, al aumentar la cantidad de reactivos, la presión del sistema se incrementó a tal grado que rebasó las 600 lb/in² (40.83 atm), por lo que se determinó que la cantidad adecuada era la correspondiente a 0.75 g de producto.

En la figura 21 se presenta el difractograma de la muestra, comparado con el patrón de referencia del compuesto NiBi. Los datos de la ficha ICSD correspondiente se presentan en el apéndice 3.

A partir del difractograma obtenido y de los datos cristalográficos del patrón de referencia, se realizó el refinamiento de la muestra sintetizada. En la tabla 8 se presentan los resultados numéricos del refinamiento. Se puede ver la comparación entre los datos correspondientes al patrón de referencia, antes y después del refinamiento.

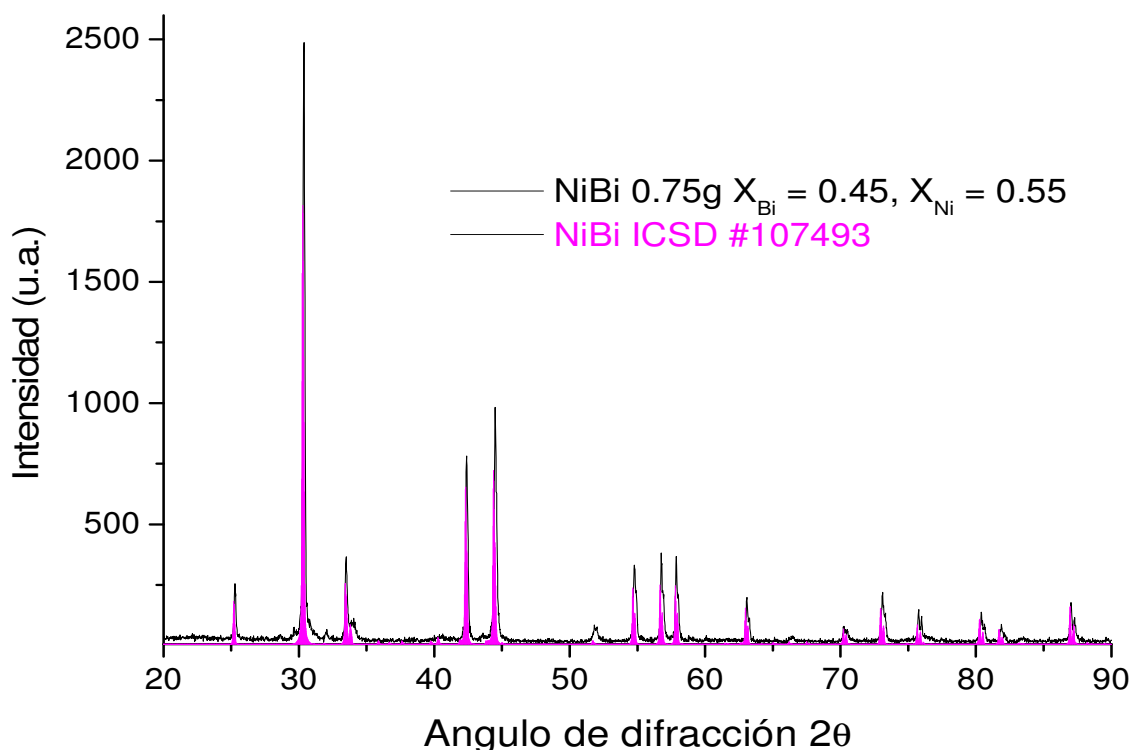


Figura 21: En negro se muestra el difractograma de la muestra de NiBi sintetizada por reacción hidrotermal. Se especifican las proporciones de reactivos utilizadas y la cantidad de producto obtenido. Se compara con el patrón de referencia del compuesto NiBi, en rosa.

Tabla 8: Comparación entre los parámetros cristalográficos ingresados al programa y los obtenidos después del refinamiento para NiBi sintetizada por reacción hidrotermal.

NiBi	Ingresados	Refinados
Parámetros de celda (Å)	14.1240, 8.1621, 21.4290	14.1048 ± 0.00073, 8.1550 ± 0.00037, 21.4292 ± 0.00059
Coordenadas Ni (1)	0.0000, 0.0000, 0.0000	0.0000, 0.0000, 0.0000
Coordenadas Ni (2)	0.2500, 0.2500, 0.0000	0.2500, 0.2500, 0.0000
Coordenadas Ni (3)	0.9981, 0.0000, 0.1236	0.9904, 0.0000, 0.1079
Coordenadas Ni (4)	0.2505, 0.2546, 0.1250	0.2505, 0.2546, 0.1250
Coordenadas Ni (5)	0.0025, 0.0000, 0.2479	0.0025, 0.0000, 0.2479
Coordenadas Ni (6)	0.2500, 0.2442, 0.2500	0.2500, 0.2442, 0.2500
Coordenadas Ni (7)	0.3333, 0.5000, 0.0619	0.3333, 0.5000, 0.0619
Coordenadas Ni (8)	0.1666, 0.0000, 0.1857	0.1666, 0.0000, 0.1857
Coordenadas Bi (1)	0.4246, 0.2258, 0.0624	0.4209, 0.2368, 0.0629
Coordenadas Bi (2)	0.1502, 0.5000, 0.0630	0.1502, 0.5000, 0.0692
Coordenadas Bi (3)	0.1673, 0.0000, 0.0633	0.1700, 0.0000, 0.0608
Coordenadas Bi (4)	0.0788, 0.2599, 0.1873	0.0790, 0.2586, 0.1899
Coordenadas Bi (5)	0.3411, 0.0000, 0.1881	0.3300, 0.0000, 0.1818
Coordenadas Bi (6)	0.3343, 0.5000, 0.1887	0.3398, 0.5000, 0.1867
Cero del difractograma	0.0000	0.0495 ± 0.0021
Factor de escala	0.10000x10 ⁻⁰²	0.77274x10 ⁻⁰⁷
Parámetro de bondad de ajuste		2.059



El parámetro de bondad de ajuste obtenido, de 2.059, ligeramente superior al valor de referencia, $\chi = 1.3$, nos indica un refinamiento adecuado, lo cual, se puede confirmar con el resultado gráfico del refinamiento, mostrado en el apéndice 4.

La estructura correspondiente al compuesto sintetizado se obtuvo a partir de los parámetros cristalográficos resultado del refinamiento. En las figuras 22 y 23 se muestra dicha estructura, mientras que en las tablas 9 y 10 se muestran los datos cristalográficos correspondientes.

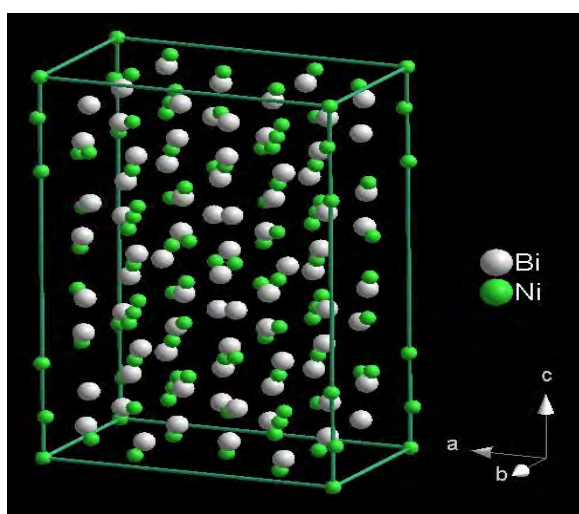


Figura 22: Estructura de NiBi sintetizado por el método de reacción hidrotermal.

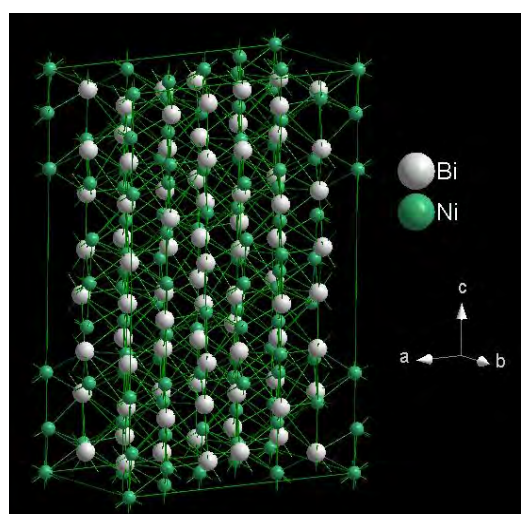


Figura 23: Estructura de NiBi. Se muestran los enlaces entre los átomos que componen la celda.

Tabla 9: Datos cristalográficos del compuesto NiBi obtenidos después del refinamiento.

NiBi	
Formula	Ni Bi
Z	6
Sistema cristalino	ortorrómbico
Grupo espacial	F12/m1 (12)
Parámetros de red	a=14.1049 ± 0.00073 Å b=8.1551 ± 0.00037 Å c=21.4292 ± 0.00059 Å α=β=γ=90.00°
Volumen de la celda	2464.93 Å ³
Densidad calculada	1.16093 g/cm ³

Tabla 10: Posiciones atómicas del compuesto NiBi obtenidas después del refinamiento.

Posiciones atómicas			
Átomos	x/a	y/b	z/c
Bi (1)	0.4209	0.23686	0.06297
Bi (2)	0.15020	0.50000	0.06923
Bi (3)	0.17002	0.00000	0.06086
Bi (4)	0.07900	0.25861	0.18997
Bi (5)	0.33006	0.00000	0.18180
Bi (6)	0.33988	0.50000	0.18671
Ni (1)	0.00000	0.00000	0.00000
Ni (2)	0.25000	0.25000	0.00000
Ni (3)	0.99040	0.00000	0.10797
Ni (4)	0.25050	0.25460	0.12500
Ni (5)	0.00250	0.00000	0.24790
Ni (6)	0.25000	0.24420	0.25000
Ni (7)	0.33330	0.50000	0.06190
Ni (8)	0.16660	0.00000	0.18570



Park, Kang, Hana y Vogt reportan la obtención mediante reacción hidrotermal de una mezcla de NiBi hexagonal y NiBi ortorrómbico. En este estudio, mediante la modificación del procedimiento, obtuvimos exclusivamente la fase correspondiente a NiBi ortorrómbico.

En la tabla 11 se muestra una comparación entre los parámetros de red obtenidos después del refinamiento y los reportados para la fase de NiBi ortorrómbica. Se puede ver que los parámetros del compuesto obtenido concuerdan con los reportados. [3]

Tabla 11: Comparación entre los parámetros de red obtenidos y los reportados para NiBi. En la referencia no presentan la incertidumbre asociada a los parámetros de red reportados.

	Parámetros de red obtenidos (Å)	Parámetros de red reportados (Å) [3]	Porcentaje de error
a	14.1049 ± 0.00073	14.1106	0.04%
b	8.1551 ± 0.00037	8.152	0.038%
c	21.4292 ± 0.00059	21.312	0.55%

En cuanto a las propiedades electrónicas y magnéticas, la medida de resistividad en función de la temperatura para la muestra de NiBi, figura 24, nos revela que el compuesto presenta un comportamiento conductor desde temperatura ambiente hasta la temperatura de 4.39 K, en la cual la resistividad cae drásticamente a valores cercanos a cero. Dicho valor puede ser considerado el inicio de la temperatura crítica, $T_{\text{conset}} = 4.39$ K. El hecho de que la resistividad no caiga completamente a cero revela la posible presencia de impurezas en la muestra.

El valor de temperatura crítica encontrado coincide con el obtenido en la medida de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, de 4.38 K. Figura 25. Sin embargo, ambos valores son ligeramente superiores a la temperatura crítica reportada en la literatura para NiBi, $T_c = 4.25$ K. [3,4]

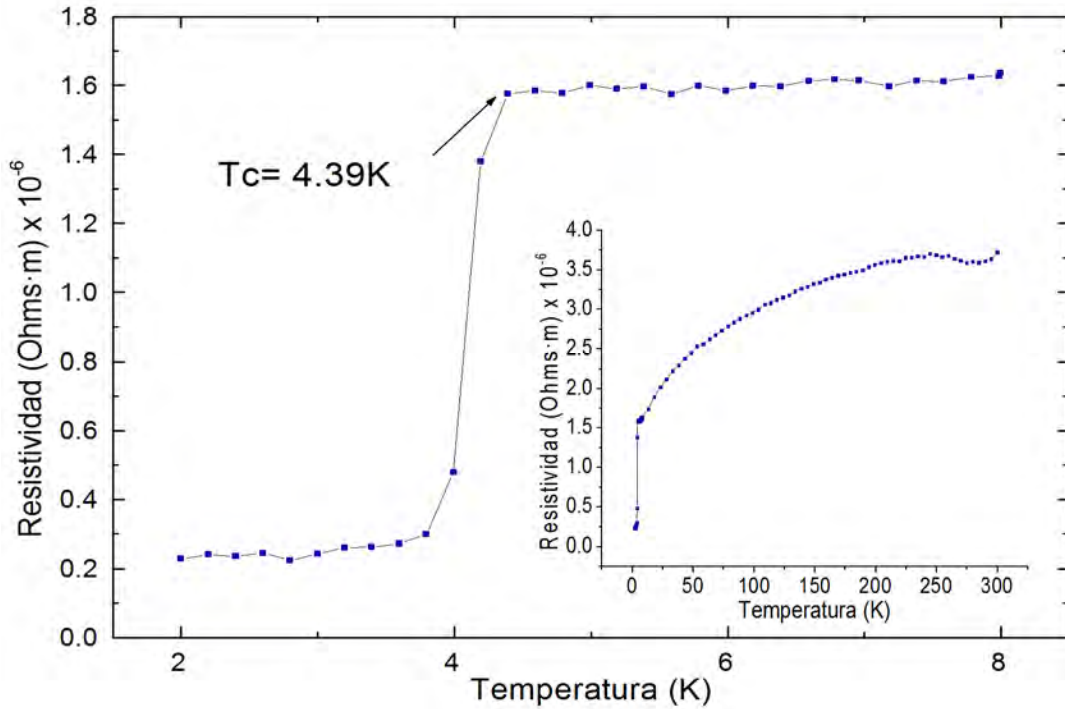


Figura 24: Resistividad en función de la temperatura para la muestra de NiBi obtenida por reacción hidrotermal. En el recuadro se presenta una ampliación del comportamiento de la muestra desde 2 K hasta temperatura ambiente.

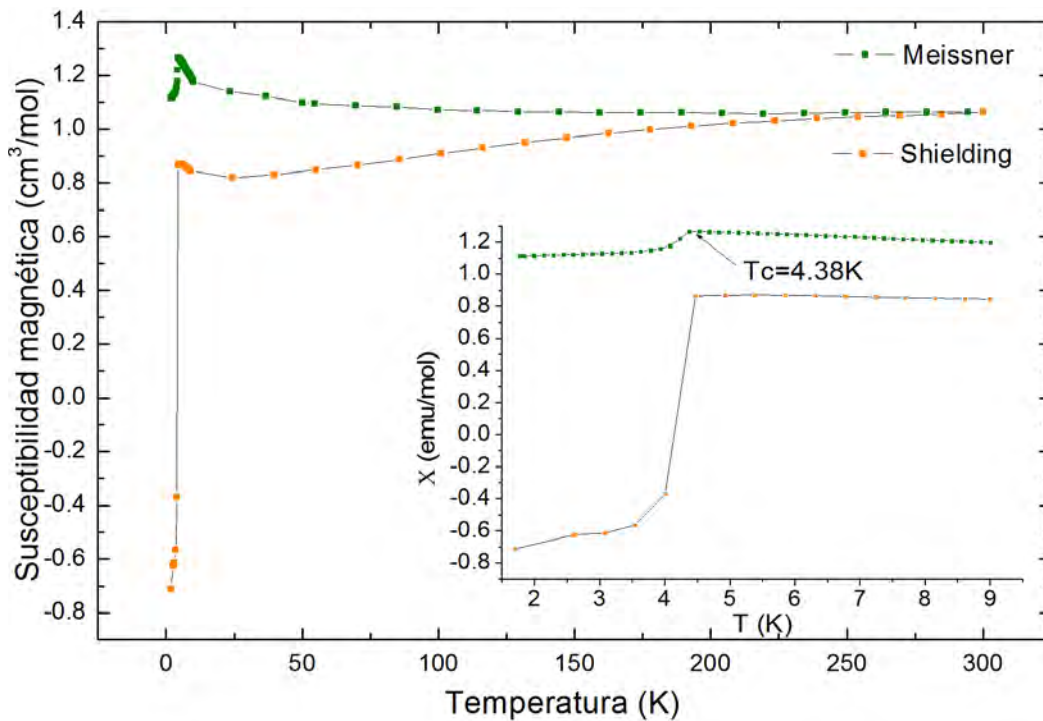


Figura 25: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para la muestra de NiBi obtenida por reacción hidrotermal. En el recuadro se presenta una ampliación del comportamiento de la muestra a bajas temperaturas.



En la medida de susceptibilidad magnética en función de la temperatura se puede ver que el compuesto de NiBi presenta un comportamiento característico superconductor. Figura 25. Sin embargo, a medida que se incrementa la temperatura se puede ver que la magnetización de la muestra adquiere valores positivos, lo cual se confirma con la separación entre las curvas medidas a ZFC, correspondiente al proceso Shielding, y a FC, correspondiente al efecto Meissner.

Dicho comportamiento no corresponde al carácter diamagnético esperado y nos hace pensar que posiblemente el compuesto presenta impurezas, cuyas propiedades magnéticas alteran el comportamiento de la muestra. Sin embargo, de ser así, estas se deben encontrar en una mínima proporción, puesto que no fueron detectadas por difracción de RX. Recordemos que la técnica de difracción de rayos X puede detectar impurezas si estas se encuentran presentes en una proporción mayor al 5% en la muestra. [5,6]

Para confirmar la presencia de impurezas se analizaron por microscopía electrónica de barrido dos muestras obtenidas bajo las mismas condiciones. Se confirmó por difracción de rayos X que las muestras correspondieran exclusivamente a la fase de NiBi y se realizó una comparación entre sus difractogramas para asegurarse de que no hubiera diferencia estructural entre ellas. Figura 26.

Las imágenes de microscopía electrónica fueron registradas a través de un detector de electrones secundarios y otro de electrones retrodispersados. El primero registra electrones dispersados muy cerca de la superficie de la muestra, por lo que nos permite formar imágenes de esta y analizar su morfología. El segundo registra electrones dispersados en capas más internas del material, por lo que nos permite ver un contraste entre fases y analizar la homogeneidad de la muestra.

De manera general las imágenes obtenidas, tanto por electrones secundarios como por retrodispersados, revelaron el carácter homogéneo de las muestras. Se observa la presencia de una sola fase e incluso, por electrones secundarios, figuras



27 y 28, se observa una morfología y distribución de tamaño de partícula relativamente homogénea.

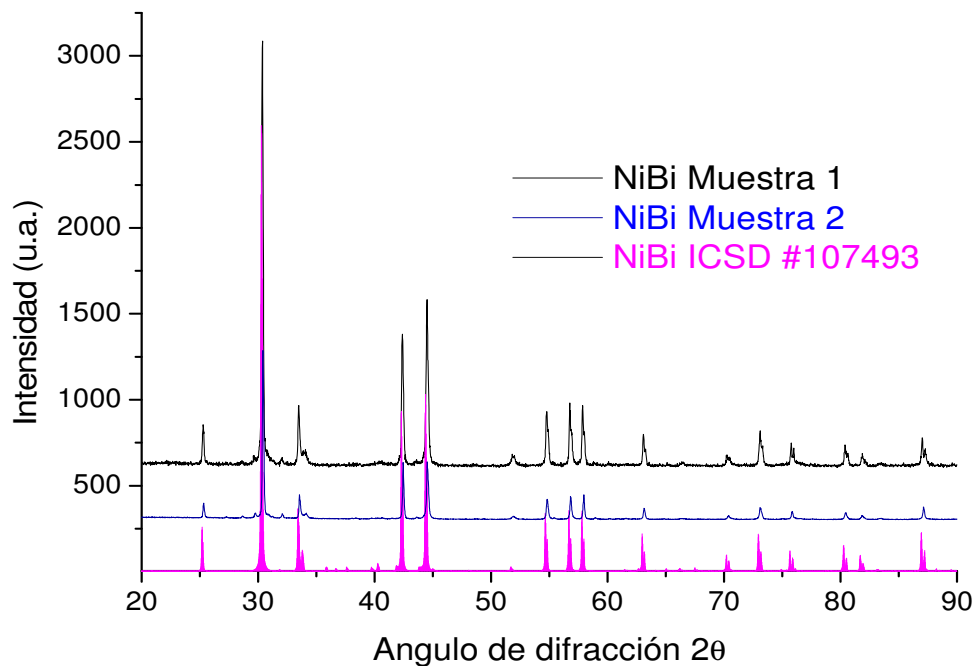


Figura 26: Comparación entre los difractogramas de dos muestras de NiBi obtenidas por reacción hidrotérmal. Se presentan en negro la muestra 1, en azul la muestra 2 y en rosa el patrón de referencia de NiBi.

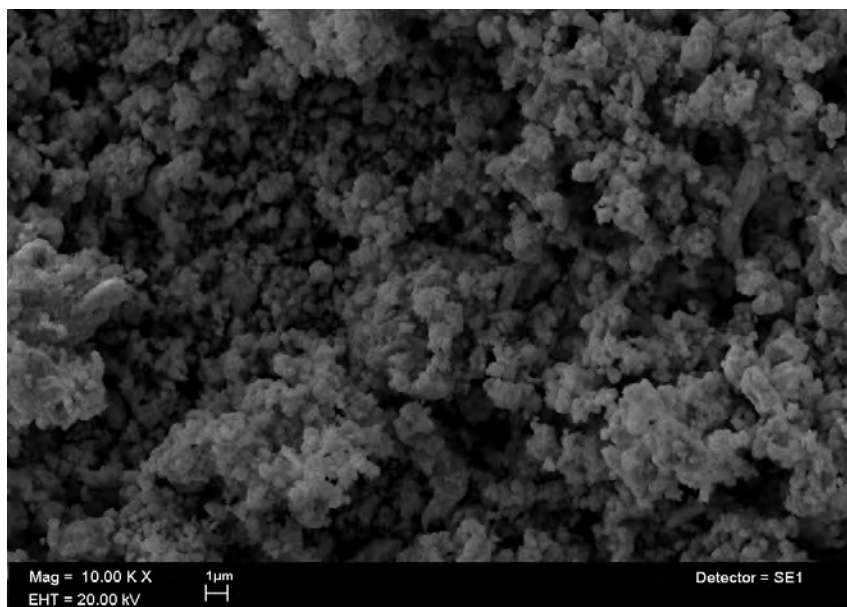


Figura 27: Imagen de la muestra 1 de NiBi obtenida con un detector de electrones secundarios a 10 000 aumentos.

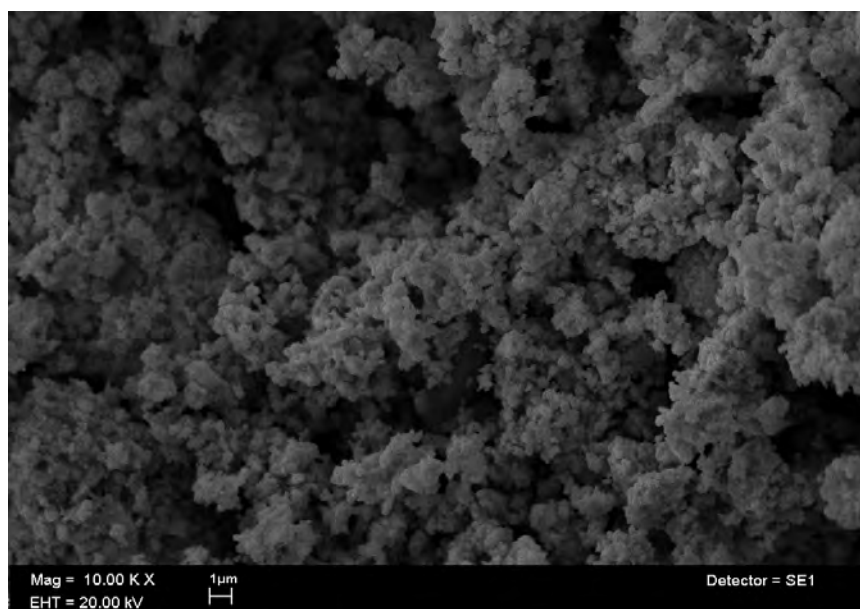


Figura 28: Imagen de la muestra 2 de NiBi obtenida con un detector de electrones secundarios a 10 000 aumentos.

Las imágenes obtenidas por electrones retrodispersados no muestran un contraste de fases significativo, solo el brillo característico debido a la acumulación de carga en la superficie de partículas agregadas, fenómeno que se presenta comúnmente en muestras analizadas en polvo. Figuras 29 y 30.

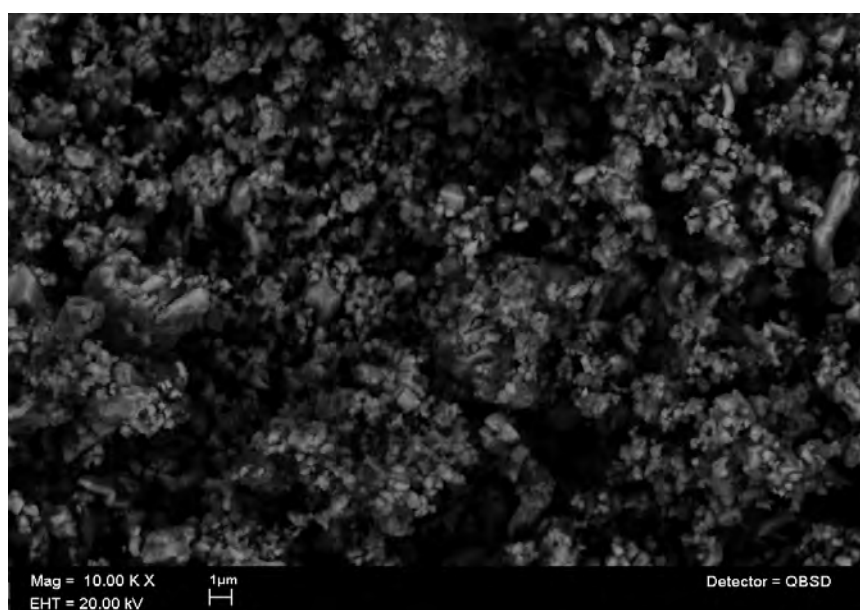


Figura 29: Imagen de la muestra 1 de NiBi obtenida con un detector de electrones retrodispersados a 10 000 aumentos.

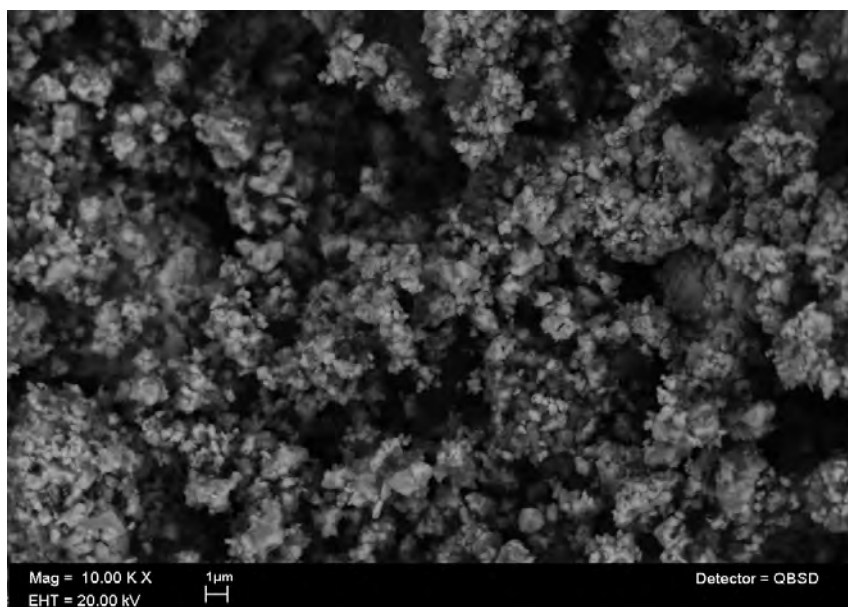


Figura 30: Imagen de la muestra 2 de NiBi obtenida con un detector de electrones retrodispersados a 10 000 aumentos.

Sin embargo, el análisis elemental revela la presencia de exceso de níquel. Para realizar el análisis se tomaron tres zonas diferentes por muestra. En las figuras 31 y 32, se presentan los espectros con los elementos encontrados, y en las tablas 12 y 13 los porcentajes atómicos correspondientes.

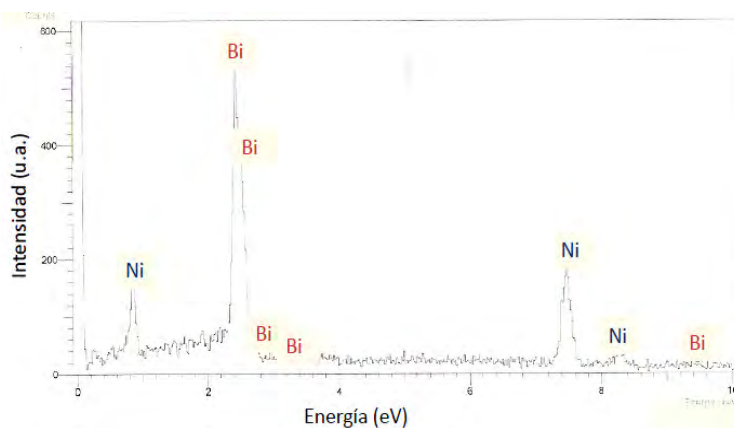


Figura 31: Espectro que muestra las reflexiones características de los elementos presentes en la muestra 1 de NiBi.

Tabla 12: Análisis elemental de la muestra 1 de NiBi sintetizada por reacción hidrotermal.

Elementos presentes	Porcentaje atómico Encontrado (%)		
	Zona 1	Zona 2	Zona 3
Ni	60.47	61.26	61.48
Bi	39.53	38.74	38.52
Porcentaje Promedio			
Ni	61.07 %		
Bi	38.93 %		

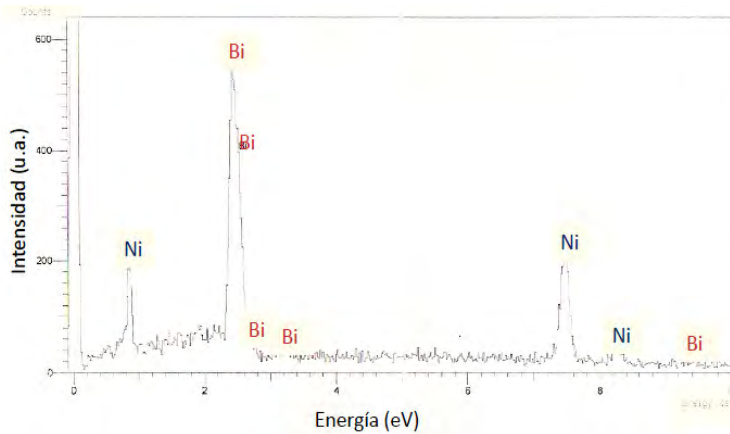


Figura 32: Espectro que muestra las reflexiones características de los elementos presentes en la muestra 2 de NiBi.

Tabla 13: Análisis elemental de la muestra 2 de NiBi sintetizada por reacción hidrotermal.

Elementos presentes	Porcentaje atómico Encontrado (%)		
	Zona 1	Zona 2	Zona 3
Ni	65.39	62.02	58.26
Bi	34.61	37.98	41.74
	Porcentaje Promedio		
Ni	61.89 %		
Bi	38.11 %		

De manera general se puede ver que las muestras presentan un exceso de níquel, encontrándose en un porcentaje promedio del 60 %, cuando lo esperado según la estequiometría del compuesto era del 55%. Esta diferencia, aunque no es significativa para dar lugar a una segunda fase en difracción de rayos X, ya sea de NiBi₃ o de níquel como elemento; por las características magnéticas del níquel, fue capaz de alterar ligeramente el comportamiento de la muestra, dando lugar a valores positivos de magnetización en el estudio de susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

La presencia de impurezas puede atribuirse a que el rendimiento de la reacción, al no ser del 100 %, da lugar a un exceso de níquel -bismuto- que logró reducirse mediante el proceso de oxidación-reducción, pero que no alcanzó a reaccionar para dar lugar al compuesto de NiBi. El lavado del producto con ácido clorhídrico tiene por objeto eliminar dichas impurezas, sin embargo, es de esperar que no lo haga por completo.

Con el objetivo de completar el estudio de las propiedades magnéticas del compuesto NiBi, se hicieron medidas de magnetización en función del campo aplicado para las muestras antes analizadas. Para la muestra 1 se observa, en la figura 33, un ciclo de histéresis característico de un material superconductor, con valores de magnetización negativos que aumentan conforme se incrementa el campo



magnético aplicado, hasta alcanzar el campo crítico H_{c1} , en el cual la magnetización negativa comienza a disminuir, debido a la penetración parcial del campo magnético.

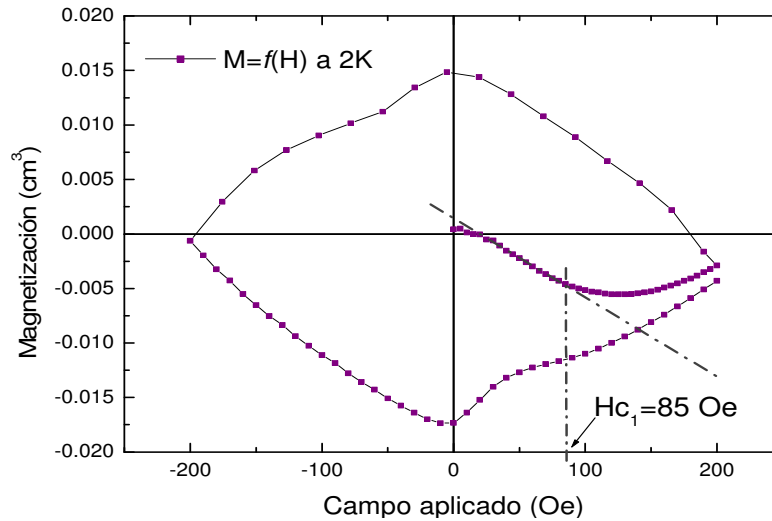


Figura 33: Magnetización en función del campo a 2K para la muestra 1 de NiBi obtenida por reacción hidrotermal.

Para la muestra 2, se observa en los ciclos realizados a 2 y 3 K, figuras 34 y 35 respectivamente, que los primeros valores de magnetización son positivos, lo que confirma la presencia de impurezas magnéticas en la muestra. Sin embargo, de manera general los ciclos mantienen el comportamiento característico de un compuesto superconductor.

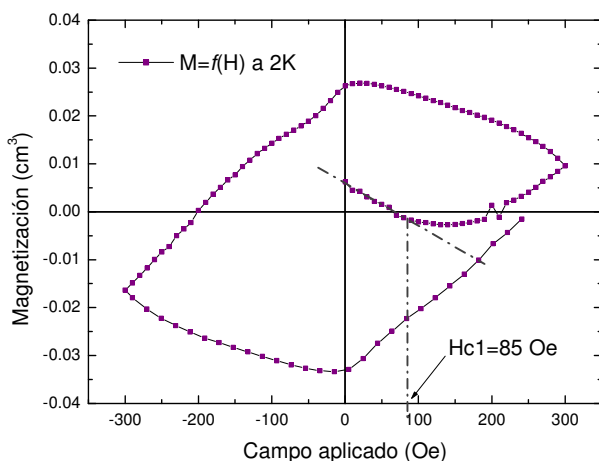


Figura 34: Magnetización en función del campo a 2K para la muestra 2 de NiBi obtenida por reacción hidrotermal.

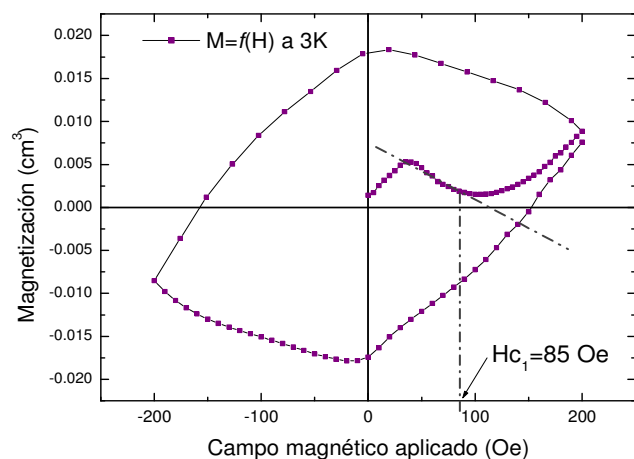


Figura 35: Magnetización en función del campo a 3K para la muestra 2 de NiBi obtenida por reacción hidrotermal.



Los valores estimados de campo crítico uno en ambos ciclos, coinciden perfectamente con el estimado para la muestra 1, independientemente de la cantidad de impurezas en cada muestra. Lo cual nos lleva a concluir que el valor de campo crítico para el compuesto de NiBi, de 85 Oersted, no se modifica por la presencia de impurezas magnéticas. El carácter de estas, contribuye exclusivamente al corrimiento del ciclo hacia valores positivos de magnetización.

- NiBi₃

La síntesis por reacción hidrotérmal de NiBi₃ no fue posible, ya que en todos los casos el compuesto binario NiBi se vio favorecido, dando como resultado mezclas de NiBi con NiBi₃. El método adecuado para su síntesis fue reacción en estado sólido, el cual nos permitió obtener exclusivamente la fase de NiBi₃, con una cantidad menor de bismuto como impureza, aproximadamente del 12 % respecto a la muestra total.

Lo reportado por Vassilev, Liu y Ishida, indica que la proporción adecuada para la obtención de NiBi₃ es prácticamente estequiométrica, es decir empleando una fracción molar de bismuto de 0.744 ± 0.004 [1] Sin embargo, ésta da como resultado NiBi₃ acompañado de impurezas de bismuto sin reaccionar en una proporción elevada, las cuales prevalecen a pesar de someter a la muestra a tratamientos térmicos sucesivos. Debido a ello se redujo la cantidad de bismuto inicial, hasta encontrar una proporción que nos permitiera obtener NiBi₃ sin la segregación de NiBi, reduciendo a la vez la presencia de impurezas de bismuto al mínimo posible. Se encontró como proporción adecuada una fracción molar de bismuto de 0.735.

En la figura 36 se presenta el difractograma de la muestra, comparado con el patrón de referencia del compuesto NiBi₃. Los datos de la ficha ICSD correspondiente se presentan en el apéndice 3.

A partir del difractograma experimental y de los datos cristalográficos obtenidos del patrón de referencia, se realizó el refinamiento de la muestra sintetizada. En este



caso se incluyó bismuto como segunda fase para mejorar el resultado del refinamiento. En la tabla 14 se presentan los resultados numéricos del refinamiento.

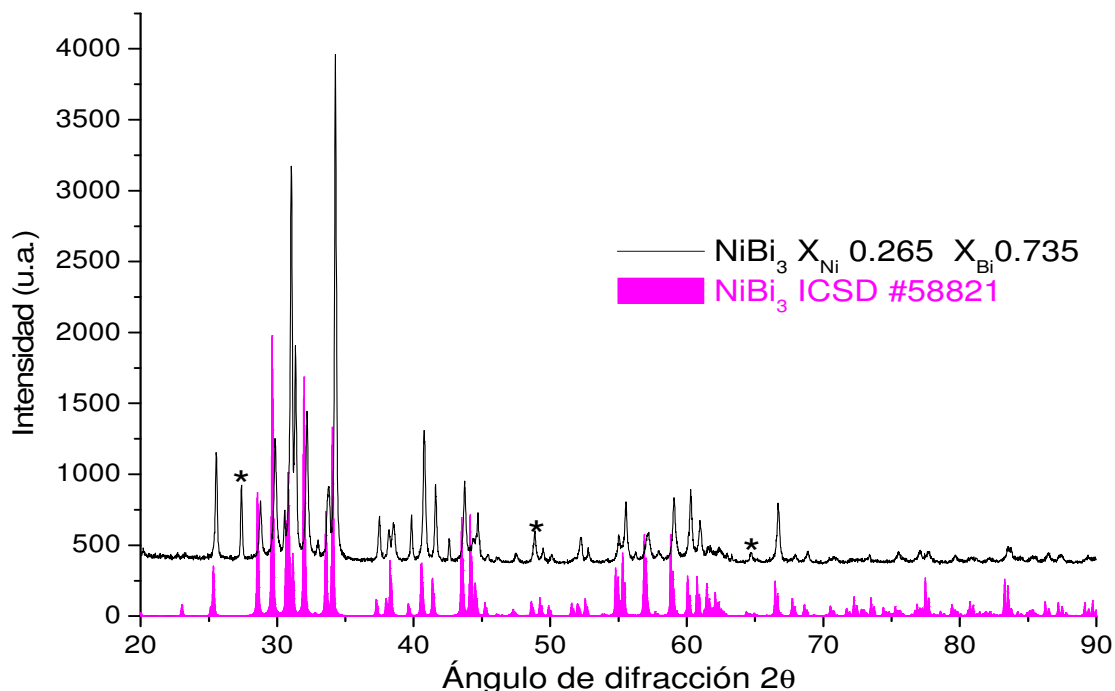


Figura 36: En negro se muestra el difractograma de la muestra de NiBi_3 sintetizada por reacción en estado sólido. Se compara con el patrón de referencia del compuesto NiBi_3 , en rosa. Se marcan las reflexiones correspondientes a impurezas de bismuto (*).

Tabla 14: Comparación entre los parámetros cristalográficos ingresados al programa y los obtenidos después del refinamiento para NiBi_3 obtenido por reacción en estado sólido.

NiBi_3	Ingresados	Refinados
Primera fase		
Parámetros de celda (Å)	8.8840, 4.1010, 11.4850	8.8782 ± 0.00054 , 4.0987 ± 0.00027 , 11.4805 ± 0.00074
Coordenadas Ni	0.0950, 0.2500, 0.5210	0.1085, 0.2500, 0.5182
Coordenadas Bi (1)	0.2980, 0.2500, 0.8900	0.2950, 0.2500, 0.8899
Coordenadas Bi (2)	0.3790, 0.2500, 0.5880	0.3834, 0.2500, 0.5880
Coordenadas Bi (3)	0.4120, 0.2500, 0.1780	0.4176, 0.2500, 0.1789
Cero del difractograma	0.00000	0.04534 ± 0.0079
Factor de escala	0.10000×10^{-02}	0.53784×10^{-05}
Bi		
Segunda fase		
Parámetros de celda (Å)	4.5330, 4.5330, 11.797	4.3446 ± 0.00224 , 4.3446 ± 0.00224 , 12.1306 ± 0.01461
Coordenadas Bi	0.0000, 0.0000, 0.2340	0.0000, 0.0000, 0.2340
Factor de escala	0.10000×10^{-02}	0.30048×10^{-08}
Parámetro de bondad de ajuste		2.8511



El parámetro de bondad de ajuste obtenido, de 2.8511, ligeramente superior al valor de referencia, $\chi = 1.3$, es indicativo de un buen refinamiento. Este parámetro nos permite comparar entre la calidad del refinamiento de diferentes muestras, lo cual a su vez es consecuencia de que su grado de cristalinidad; siendo mayor en el caso de NiBi, $\chi = 2.059$, que en el de NiBi₃, $\chi = 2.8511$; siendo congruente con lo esperado, ya que la muestra de NiBi se obtuvo por reacción hidrotermal, mientras que NiBi₃ por reacción en estado sólido. Los resultados gráficos del refinamiento se muestran en el apéndice 4.

La estructura correspondiente al compuesto sintetizado se obtuvo a partir de los parámetros cristalográficos resultado del refinamiento. En las figuras 37 y 38 se muestra dicha estructura, mientras que en las tablas 15 y 16 se muestran los datos cristalográficos correspondientes.

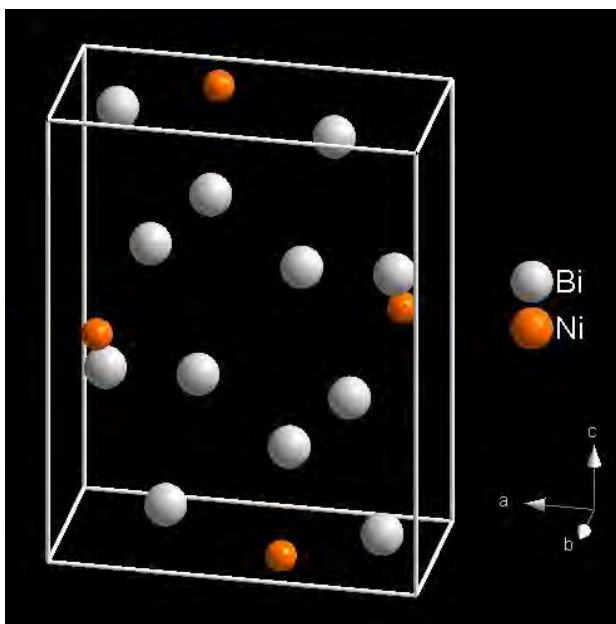


Figura 37: Estructura de NiBi₃ sintetizado por reacción en estado sólido.

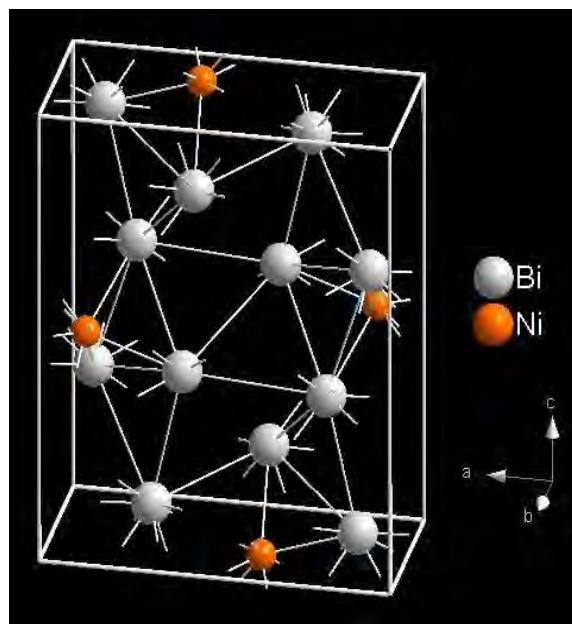


Figura 38: Estructura de NiBi₃. Se muestran los enlaces entre los átomos que componen la celda.



Tabla 15: Datos cristalográficos del compuesto NiBi_3 obtenidos después del refinamiento.

NiBi_3	
Formula	Ni Bi
z	4
Sistema cristalino	ortorrómbico
Grupo espacial	$P n m a (62)$
Parámetros de red	$a=8.8782 \pm 0.00054 \text{ \AA}$ $b=4.0988 \pm 0.00027 \text{ \AA}$ $c=11.4806 \pm 0.00074 \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=\gamma=90$
Volumen de la celda	417.78 \AA^3
Densidad calculada	10.9001 g/cm^3

Tabla 16: Posiciones atómicas del compuesto NiBi_3 obtenidas después del refinamiento.

Posiciones atómicas			
Átomos	x/a	y/b	z/c
Bi (1)	0.29501	1/4	0.88997
Bi (2)	0.38348	1/4	0.58800
Bi (3)	0.41762	1/4	0.17892
Ni (1)	0.10851	1/4	0.51823

Para completar el análisis estructural de la muestra se realizó microscopía electrónica de barrido y análisis elemental. Se puede apreciar una diferencia morfológica notable entre la muestra de NiBi_3 respecto a la de NiBi , empezando porque en la de NiBi_3 se presenta una mayor distribución de tamaño de partícula, así como, se distingue claramente la presencia de dos fases. En la imagen obtenida con detector de electrones secundarios, figura 39, se puede ver que la fase en mayor proporción en la muestra presenta forma alargada y apilada a manera de placas, mientras que la segunda fase, en menor proporción, presenta superficie lisa y bordes definidos.

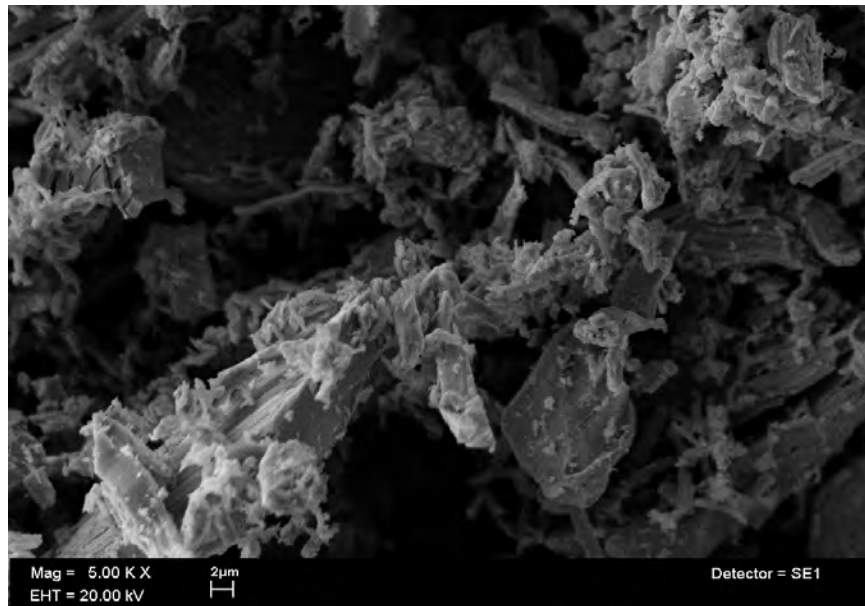


Figura 39: Imagen de NiBi_3 obtenida con un detector de electrones secundarios a 5000 aumentos.



La presencia de ambas fases y su diferencia morfológica se puede distinguir mejor a través de la imagen obtenida por electrones retrodispersados. Figura 40.

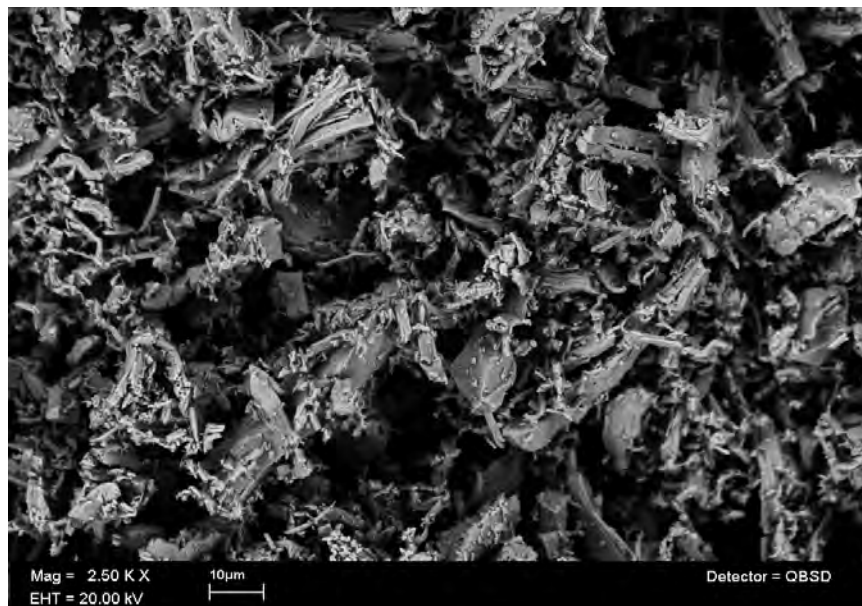


Figura 40: Imagen de NiBi_3 obtenida con un detector de electrones retrodispersados a 2500 aumentos.

El análisis elemental de la muestra, figura 41 y 42, nos confirma que la fase en mayor proporción corresponde al compuesto deseado, mientras que la segunda fase corresponde exclusivamente a bismuto. Para ello se analizaron diferentes regiones de la muestra, correspondientes a la morfología antes señalada. En las tablas 17 y 18 se presentan los porcentajes atómicos correspondientes.

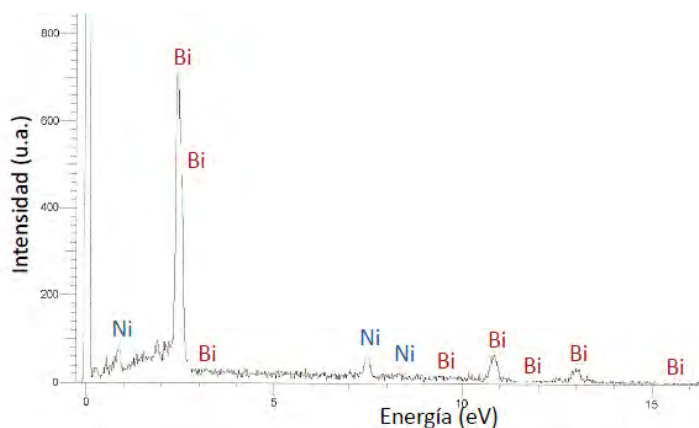


Figura 41: Espectro que muestra las reflexiones características de los elementos presentes en la fase en mayor proporción de NiBi_3 .

Tabla 17: Análisis elemental de la fase presente en mayor proporción en la muestra de NiBi_3 sintetizada por reacción en estado sólido.

Elementos presentes	Porcentaje atómico Encontrado (%)		
	Zona 1	Zona 2	Zona 3
Ni	25.23	28.93	22.05
Bi	74.77	71.07	77.95
	Porcentaje Promedio		
Ni	25.40 %		
Bi	74.59 %		

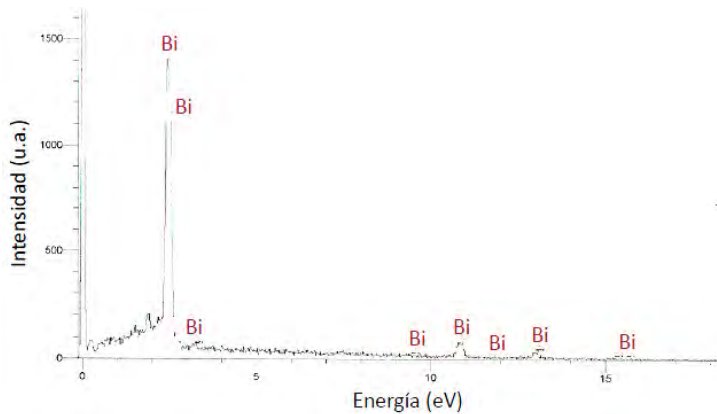


Tabla 18: Análisis elemental de la fase presente en menor proporción en la muestra de NiBi_3 sintetizada por reacción en estado sólido.

Elementos presentes	Porcentaje atómico Encontrado (%)		
	Zona 1	Zona 2	Zona 3
Bi	100	100	100
Porcentaje Promedio			
Bi	100 %		

Figura 42: Espectro que muestra las reflexiones características de los elementos presentes en la fase en menor proporción de NiBi_3 .

La gráfica de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, figura 43, nos muestra que el compuesto de NiBi_3 presenta comportamiento superconductor. En este caso la presencia de bismuto como impureza no afectó el comportamiento de la muestra, debido a que el bismuto en sí mismo es diamagnético y la magnitud de su magnetización, aunque presenta un valor negativo considerablemente elevado, no es comparable con la de un compuesto superconductor.

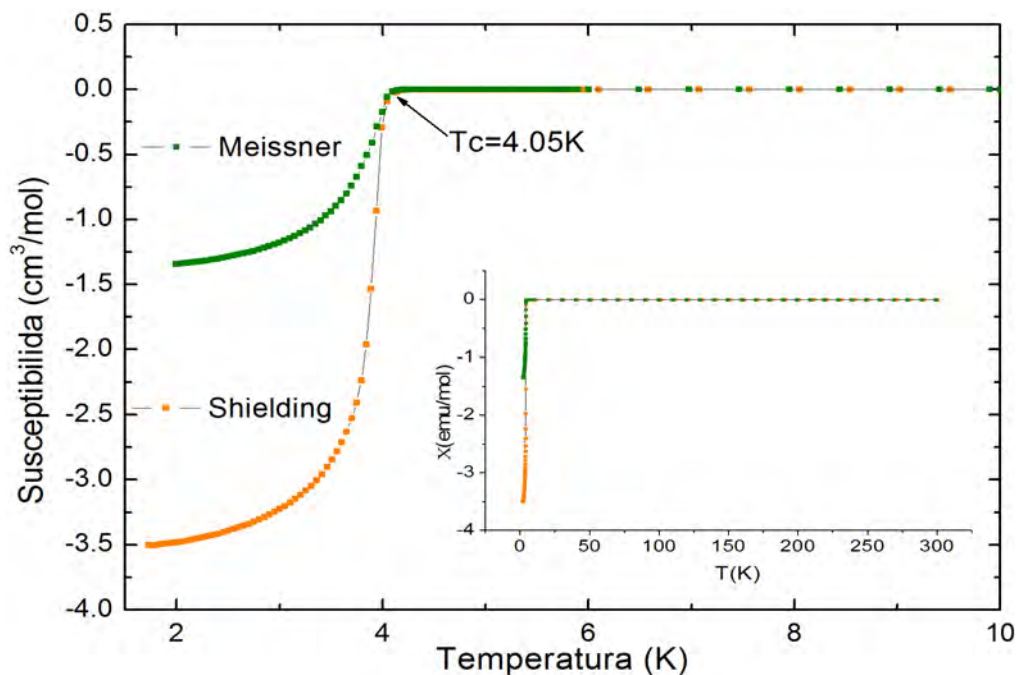


Figura 43: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para la muestra de NiBi_3 obtenida por reacción en estado sólido. En el recuadro se presenta una ampliación del comportamiento de la muestra desde temperatura ambiente hasta 2K.



Se encuentra una temperatura crítica de 4.05 K, valor que coincide con la temperatura crítica reportada para NiBi_3 de 4.06 K. [4] Así como superconductividad en bulto debida a un porcentaje aproximado del 100 % de material superconductor.

El carácter superconductor de la muestra se confirma con las medidas de magnetización en función del campo aplicado, figuras 44 y 46, donde observamos que a medida que el campo aumenta, la muestra incrementa su magnetización negativa, hasta que el campo aplicado sobrepasa el campo crítico H_{c1} y la magnetización negativa de la muestra comienza a disminuir. Sin embargo, una característica particular de la muestra, es que una vez superado el campo crítico H_{c2} , a un valor aproximado de 3000 Oersted, al reducir el campo magnético aplicado, esta no incrementa su magnetización hacia valores positivos, sino que vuelve a tomar valores negativos hasta alcanzar un comportamiento diamagnético mayor.

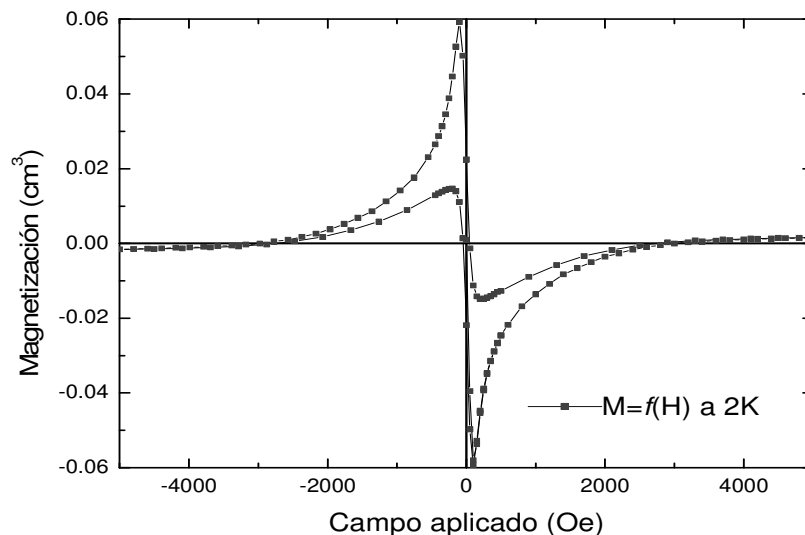


Figura 44: Magnetización en función del campo a 2K para la muestra de NiBi_3 obtenida por reacción en estado sólido.

Otra característica particular del compuesto es que a temperaturas cercanas a la crítica, figura 45, el ciclo de histéresis se asemeja al de un material ferromagnético suave, lo que nos hace pensar que en el compuesto coexisten características superconductoras y magnéticas.

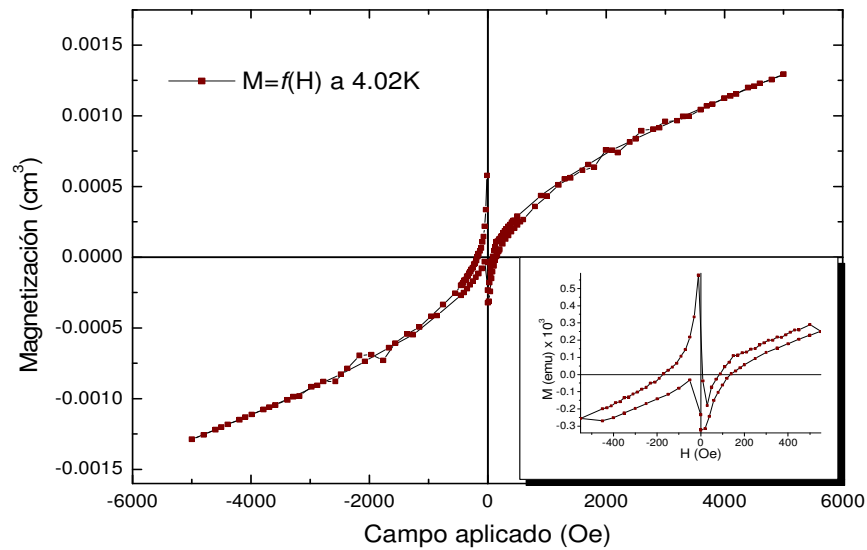


Figura 45: Magnetización en función del campo a 4.02K para la muestra de NiBi₃ obtenida por reacción en estado sólido. En el recuadro se presenta una ampliación del comportamiento de la muestra a valores pequeños de campo.

Para estimar el campo crítico, H_{c1} , con mayor precisión, se realizaron medidas de magnetización en función del campo a distintas temperaturas, desde 2 K hasta valores cercanos a la temperatura crítica. Figura 46.

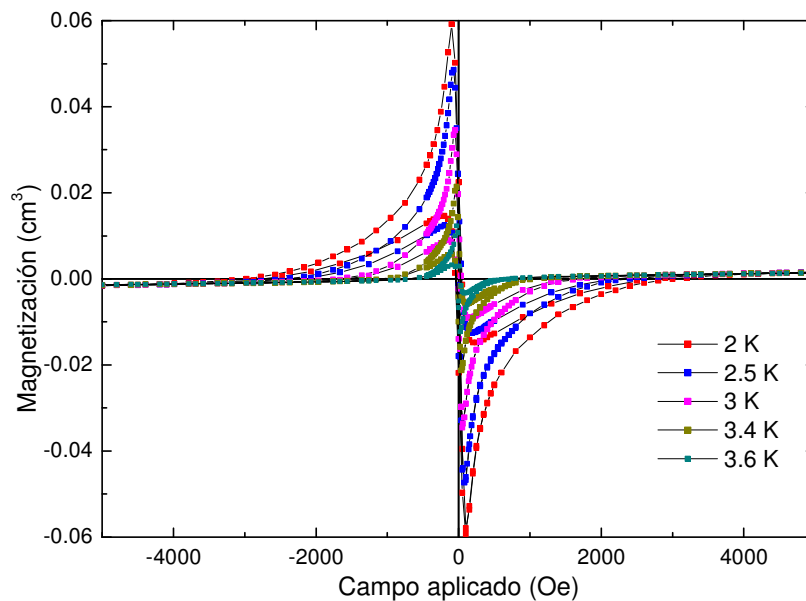


Figura 46: Gráficas de magnetización en función del campo a diferentes temperaturas para la muestra de NiBi₃ obtenida por reacción en estado sólido.



El campo crítico a la temperatura absoluta H_0 , fue determinado a través de la ecuación que describe la relación del campo con la temperatura para un material superconductor [7] En la tabla 19 se presentan los valores de H_{c1} para cada temperatura y en la figura 47, la grafica con el ajuste correspondiente.

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

Tabla 19: Campos críticos determinados a diferentes temperaturas para la muestra de NiBi₃.

T (K)	H _{c1} (Oe)
2	125
2.5	100
3	70
3.4	50
3.6	30

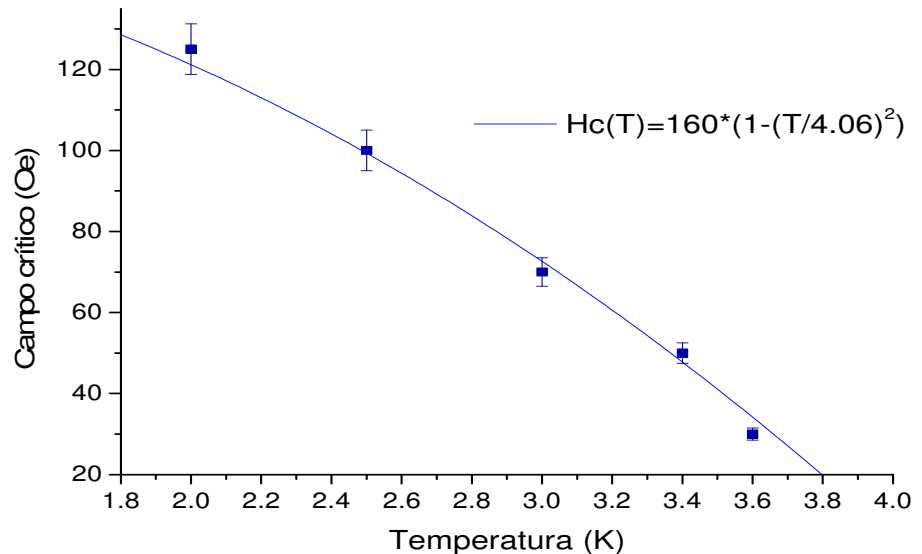


Figura 47: Campo crítico en función de la temperatura. Análisis de la muestra de NiBi₃. Se muestran los datos experimentales, el ajuste realizado a través de la ecuación $H_c = f(T)$ y el error respecto al ajuste.

Se encontró un valor de campo crítico H_{c1} de 160 Oersted para la muestra de NiBi₃ sintetizada por reacción en estado sólido.

Sistema LnTmPnO

Aleaciones precursoras LnBi (Ln = La, Gd, Tb)

Las aleaciones necesarias para la síntesis de los compuestos pertenecientes al sistema LnTmPnO se obtuvieron por reacción en estado sólido. Para la obtención de LaBi se prepararon dos muestras, empleando lantano en polvo y lantano en trozos respectivamente. Contrario a lo esperado, la muestra que dio mejores resultados fue la preparada a base de lantano en trozos, permitiendo obtener la fase deseada completamente libre de impurezas; mientras que en la muestra a base de lantano en polvo, la fase deseada se encontró acompañada de una gran cantidad de impurezas, correspondientes a otras fases del sistema La - Bi y de óxido de lantano.



Lo anterior se atribuye a la elevada reactividad del lantano con el oxígeno del aire, la cual, se favorece al aumentar el área superficial del lantano. Por lo cual, el reactivo en polvo era susceptible de oxidarse antes de poder reaccionar con el bismuto para formar la fase deseada, aún con las precauciones tomadas en su manejo.

Para favorecer la difusión y reactividad del lantano con el bismuto, se partió el lantano en trozos lo más pequeños posible, tomando en cuenta la elevada dureza del lantano. Se molió el bismuto, se incorporaron los reactivos y se envolvieron en hoja de tantalio con la finalidad de favorecer el contacto entre ellos.

El compuesto deseado se obtuvo a partir de 950 °C, sin embargo, en ensayos posteriores se incrementó la temperatura a 1000 °C con la finalidad de eliminar por completo el bismuto que quedó sin reaccionar.

En la figura 48 se presenta el difractograma de la muestra LaBi, comparado con el patrón de referencia correspondiente. Los datos de la ficha ICSD se presentan en el apéndice 3.

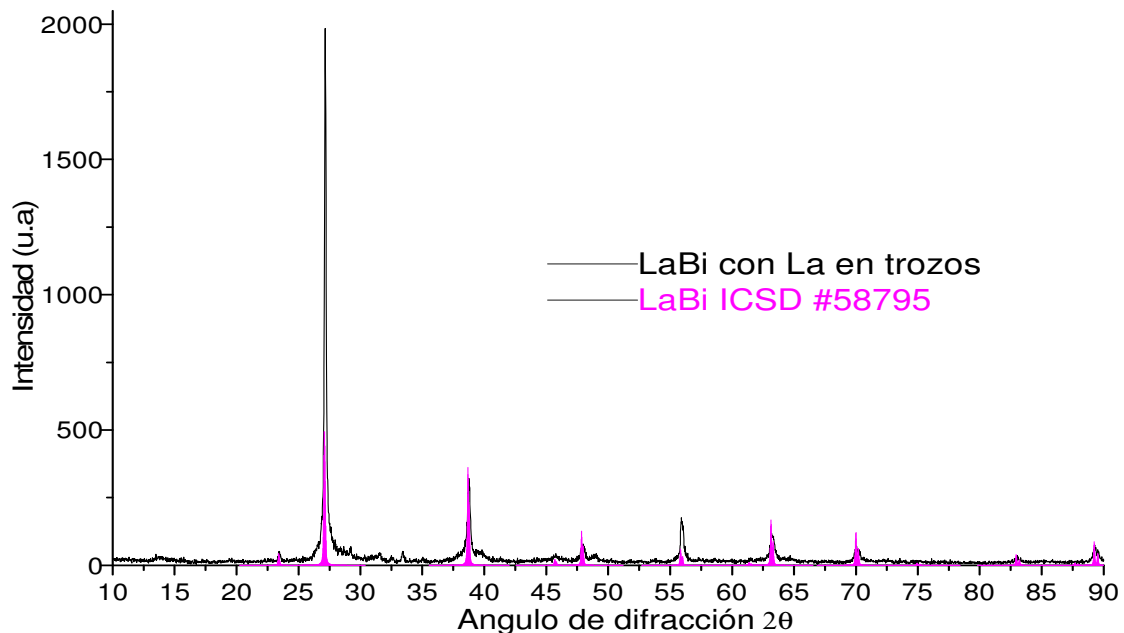


Figura 48: En negro se muestra el difractograma de la muestra de LaBi con La en trozos. Se compara con el patrón de referencia del compuesto LaBi, en rosa.



La obtención de las aleaciones a base de gadolinio y terbio se llevó a cabo empleando los reactivos en polvo, debido a que, en comparación con el lantano, la reactividad de éstos con el oxígeno es mucho menor. En ambos casos se obtuvo exclusivamente la fase correspondiente a la aleación binaria, sin embargo, ésta se encontró acompañada de bismuto sin reaccionar, el cual no pudo ser eliminado con el incremento en la temperatura de síntesis, como sucedió en el caso de la muestra de LaBi.

En las figuras 49 y 50 se presentan los difractogramas de las muestras GdBi y TbBi, comparadas con los patrones de referencia correspondientes. Los datos de las fichas ICSD se presentan en el apéndice 3.

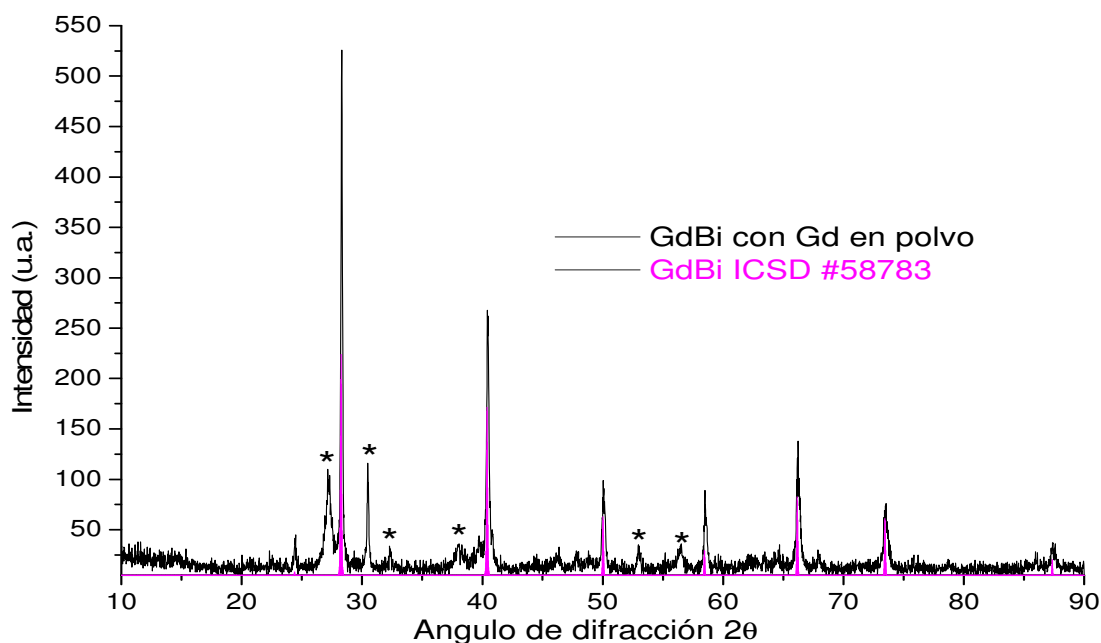


Figura 49: En negro se muestra el difractograma de la muestra de GdBi con Gd en polvo. Se compara con el patrón de referencia del compuesto GdBi, en rosa. Se marcan las reflexiones correspondientes a impurezas de bismuto (*).

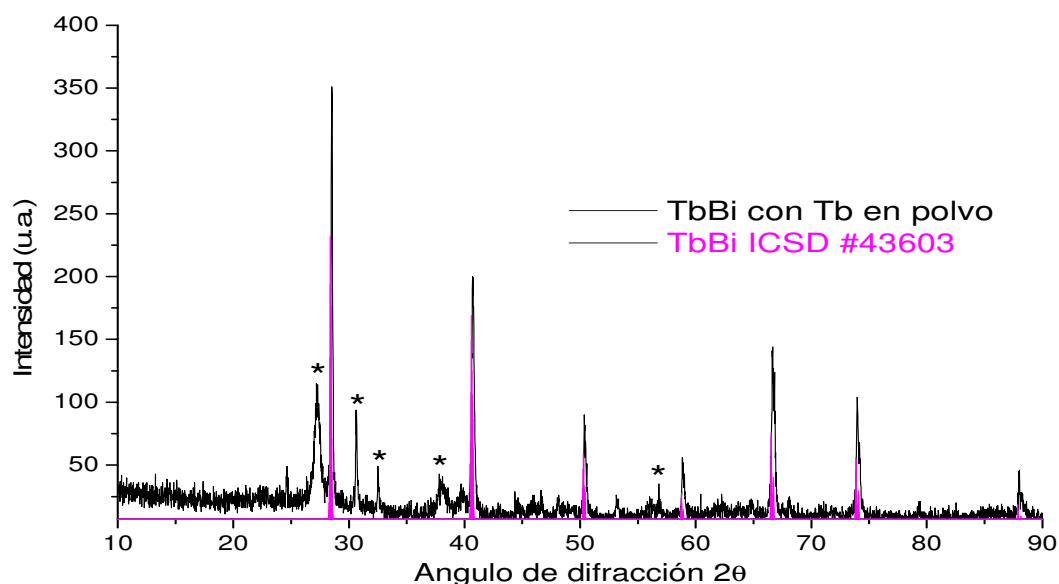


Figura 50: En negro se muestra el difractograma de la muestra de TbBi con Tb en polvo. Se compara con el patrón de referencia del compuesto TbBi, en rosa. Se marcan las reflexiones correspondientes a impurezas de bismuto (*).

A partir de los difractogramas experimentales y de los datos cristalográficos obtenidos de los patrones de referencia, se realizó el refinamiento de las muestras sintetizadas. En la tabla 20 se presentan los resultados numéricos del refinamiento de LaBi, en donde se puede ver la comparación entre los datos correspondientes al patrón de referencia, antes y después del refinamiento.

Tabla 20: Comparación entre los parámetros cristalográficos ingresados al programa y los obtenidos después del refinamiento para LaBi.

LaBi	Ingresados	Refinados
Parámetros de celda (Å)	a = b = c = 6.5797	6.5783 ± 0.00089,
Coordenadas La	0.5000, 0.5000, 0.5000	0.5000, 0.5000, 0.5000
Coordenadas Bi	0.0000, 0.0000, 0.0000	0.0000, 0.0000, 0.0000
Cero del difractograma	0.0000	0.0545 ± 0.0045
Factor de escala	0.10000x10 ⁻⁰²	0.15363x10 ⁻⁰⁴
Parámetro de bondad de ajuste		2.5165

En el caso de las aleaciones a base de gadolinio y terbio se incluyó bismuto como segunda fase para realizar un refinamiento adecuado de los difractogramas experimentales y obtener con ello los parámetros cristalográficos que mejor ajusten a



los compuestos sintetizados. En las tablas 21 y 22 se presentan los resultados numéricos del refinamiento.

Tabla 21: Comparación entre los parámetros cristalográficos ingresados al programa y los obtenidos después del refinamiento para GdBi.

GdBi	Ingresados	Refinados
Primera fase		
Parámetros de celda (Å)	a = b = c = 6.3108	6.3122 ± 0.00032,
Coordenadas Gd	0.5000, 0.5000, 0.5000	0.5000, 0.5000, 0.5000
Coordenadas Bi	0.0000, 0.0000, 0.0000	0.0000, 0.0000, 0.0000
Cero del difractograma	0.0000	0.0412 ± 0.0038
Factor de escala	0.10000x10 ⁻⁰²	0.34944x10 ⁻⁰⁵
Bi		
Segunda fase		
Parámetros de celda (Å)	4.5330, 4.5330, 11.7970	4.5371 ± 0.00125, 4.5371 ± 0.00125, 11.8252 ± 0.00570
Coordenadas Bi	0.0000, 0.0000, 0.2340	0.0000, 0.0000, 0.2375
Factor de escala	0.10000x10 ⁻⁰²	0.27839x10 ⁻⁰⁵
Parámetro de bondad de ajuste		1.386

Tabla 22: Comparación entre los parámetros cristalográficos ingresados al programa y los obtenidos después del refinamiento para TbBi.

TbBi	Ingresados	Refinados
Primera fase		
Parámetros de celda (Å)	a = b = c = 6.2800	6.2770 ± 0.00036,
Coordenadas La	0.5000, 0.5000, 0.5000	0.5000, 0.5000, 0.5000
Coordenadas Bi	0.0000, 0.0000, 0.0000	0.0000, 0.0000, 0.0000
Cero del difractograma	0.0000	0.0826 ± 0.0046
Factor de escala	0.10000x10 ⁻⁰²	0.24206x10 ⁻⁰⁵
Bi		
Segunda fase		
Parámetros de celda (Å)	4.5330, 4.5330, 11.7970	4.5341 ± 0.00102, 4.5341 ± 0.00102, 11.8761 ± 0.00510
Coordenadas Bi	0.0000, 0.0000, 0.2340	0.0000, 0.0000, 0.2321
Factor de escala	0.10000x10 ⁻⁰²	0.17396x10 ⁻⁰⁵
Parámetro de bondad de ajuste		1.3989

Los parámetros de bondad de ajuste obtenidos, muy cercanos al valor de referencia, $\chi = 1.3$, indican un refinamiento satisfactorio. En este caso, las muestras GdBi y TbBi son las que presentan un mayor carácter cristalino. Los resultados gráficos del refinamiento se muestran en el apéndice 4.



En la tabla 23 se presenta una comparación entre los parámetros de red obtenidos después del refinamiento y los reportados por Yoshihara, Taylor, Calvert, Despault. [8] Se observa que los parámetros obtenidos concuerdan con los reportados.

Tabla 23: Comparación entre los parámetros de red obtenidos y los reportados para las aleaciones precursoras.

	Parámetros obtenidos	Parámetros reportados [8]	Porcentaje de error
LaBi	6.578382 ± 0.0045	6.5800 ± 0.002	0.024%
GdBi	6.312239 ± 0.00032	6.3102 ± 0.002	0.032%
TbBi	6.277059 ± 0.00036	6.2747 ± 0.002	0.037%

A partir de los parámetros cristalográficos resultado del refinamiento se construyó la estructura correspondiente a los compuestos sintetizados, las cuales se presentan en las figuras 51, 52 y 53, acompañadas de los datos cristalográficos correspondientes, mostrados en las tablas 24 a 29.

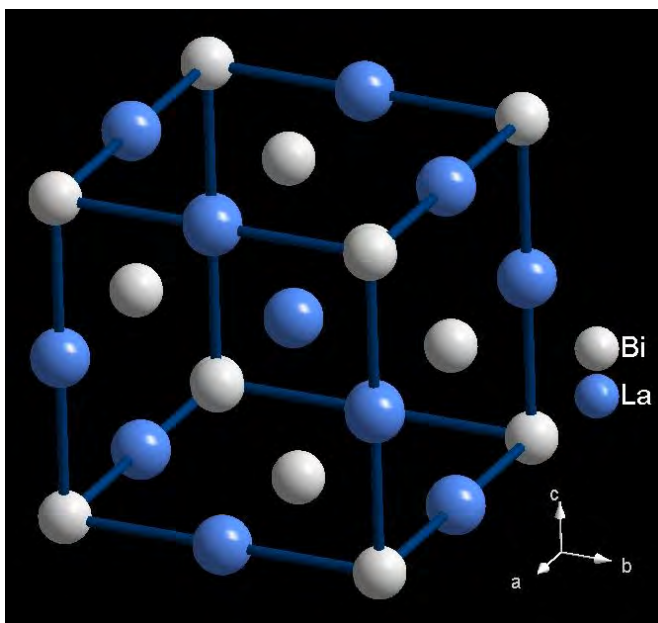


Figura 51: Estructura del compuesto LaBi sintetizado por reacción en estado sólido.

Tabla 24: Datos cristalográficos del compuesto LaBi obtenidos después del refinamiento.

LaBi	
Formula	LaBi
Z	4
Sistema cristalino	Cúbico
Grupo espacial	F m -3 m (225)
Parámetros de red	$a=6.5784 \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=\gamma=90$
Volumen de la celda	284.68 \AA^3
Densidad calculada	8.11639 g/cm^3

Tabla 25: Posiciones atómicas del compuesto LaBi obtenidas después del refinamiento.

Posiciones atómicas				
Átomos	simetría	x/a	y/b	z/c
Bi	m-3m	0	0	0
La	m-3m	1/2	1/2	1/2

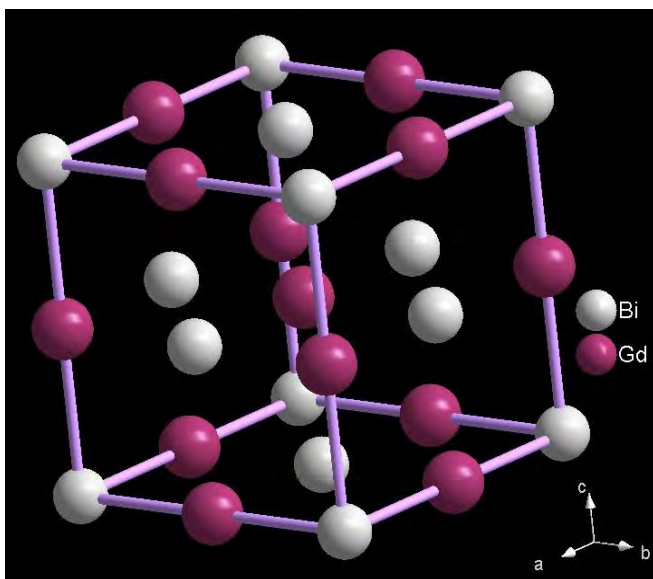


Figura 52: Estructura del compuesto GdBi sintetizado por reacción en estado sólido.

Tabla 26: Datos cristalográficos del compuesto GdBi obtenidos después del refinamiento.

GdBi	
Formula	GdBi
Z	4
Sistema cristalino	cúbico
Grupo espacial	F m -3 m (225)
Parámetros de red	a=6.3122 Å α=β=γ=90
Volumen de la celda	251.51 Å ³
Densidad calculada	9.67135 g/cm ³

Tabla 27: Posiciones atómicas del compuesto GdBi obtenidas después del refinamiento.

Posiciones atómicas				
Átomos	simetría	x/a	y/b	z/c
Bi	m-3m	0	0	0
La	m-3m	1/2	1/2	1/2

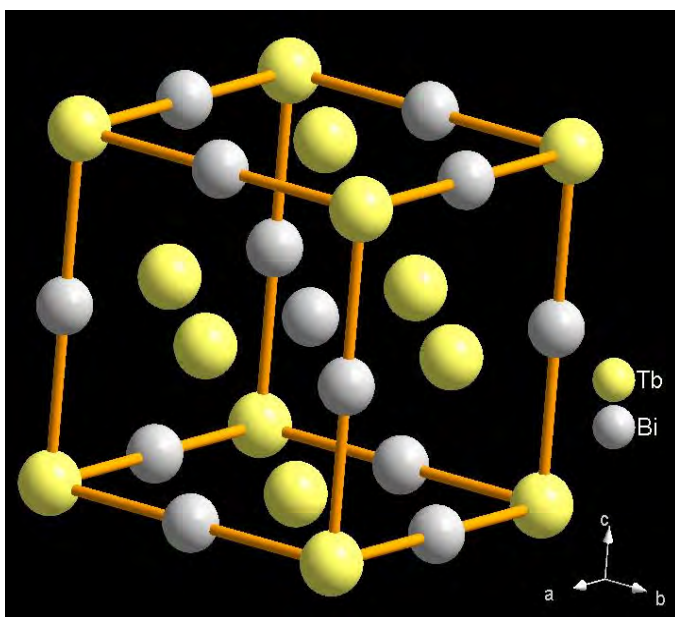


Figura 53: Estructura del compuesto TbBi sintetizado por reacción en estado sólido.

Tabla 28: Datos cristalográficos del compuesto TbBi obtenidos después del refinamiento.

TbBi	
Formula por celda	TbBi
Z	4
Sistema cristalino	cúbico
Grupo espacial	F m -3 m (225)
Parámetros de red	a=6.2771 Å α=β=γ=90
Volumen de la celda	247.33 Å ³
Densidad calculada	9.87986 g/cm ³

Tabla 29: Posiciones atómicas del compuesto TbBi obtenidas después del refinamiento.

Posiciones atómicas				
Átomos	simetría	x/a	y/b	z/c
Tb	m-3m	0	0	0
Bi	m-3m	1/2	1/2	1/2

LnNiBiO (Ln = La, Gd, Tb)

Para la síntesis de los compuestos LnNiBiO, (Ln = La, Gd y Tb), se implementaron diversos procesos, los cuales nos permitieron obtener las fases deseadas. Sin embargo, éstas se obtuvieron, en todos los casos, acompañadas de



impurezas, sin poder encontrarse la metodología adecuada para su eliminación. A continuación se hace una descripción general de los resultados alcanzados.

De acuerdo con Kozhevnikov, Leonidova, Ivanovskii, Shein, Goshchitskii y Karkin [9] la obtención de $\text{LaNiBiO}_{1.5}$ a partir de LaBi y el óxido de níquel correspondiente, se lleva a cabo mediante un calentamiento a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 10 horas. Debido a ello se empleó dicha temperatura como punto de partida para el método de síntesis de la muestra de LaNiBiO .

El primer tratamiento térmico dio como resultado una muestra de poca cristalinidad, en la que se presenta una gran cantidad de impurezas, correspondientes a óxido de lantano, bismuto y NiBi_3 . Debido a ello se decidió someter a la muestra a un segundo tratamiento empleando la misma temperatura y tiempo de reacción. El resultado fue una muestra mucho más cristalina que en el caso anterior, en la que desaparecieron las impurezas de NiBi_3 y bismuto para dar lugar exclusivamente a NiBi y óxido de lantano. Figura 54.

Es importante mencionar que de manera general los oxiníctidos están formados por capas $(\text{Ln}_2\text{O}_2) - (\text{Tm}_2\text{Pn}_2)$, donde Ln corresponde al elemento lantánido, Tm al metal de transición y Pn al elemento del grupo V de la tabla periódica. [10,11] De manera que si el compuesto LaNiBiO está formado por capas de $\text{La}_2\text{O}_2 - \text{Ni}_2\text{Bi}_2$, esperamos una migración de iones de los reactivos de partida hacia compuestos de composición similar, como son el La_2O_3 y el NiBi .

Con la finalidad de favorecer en mayor medida la reacción, se sometió a la muestra a otros dos tratamientos térmicos, empleando la misma temperatura y tiempo de reacción. Sin embargo, no se observó un cambio significativo entre las muestras resultantes y la obtenida después de 20 horas de calentamiento, salvo un incremento en su cristalinidad. Figura 54.

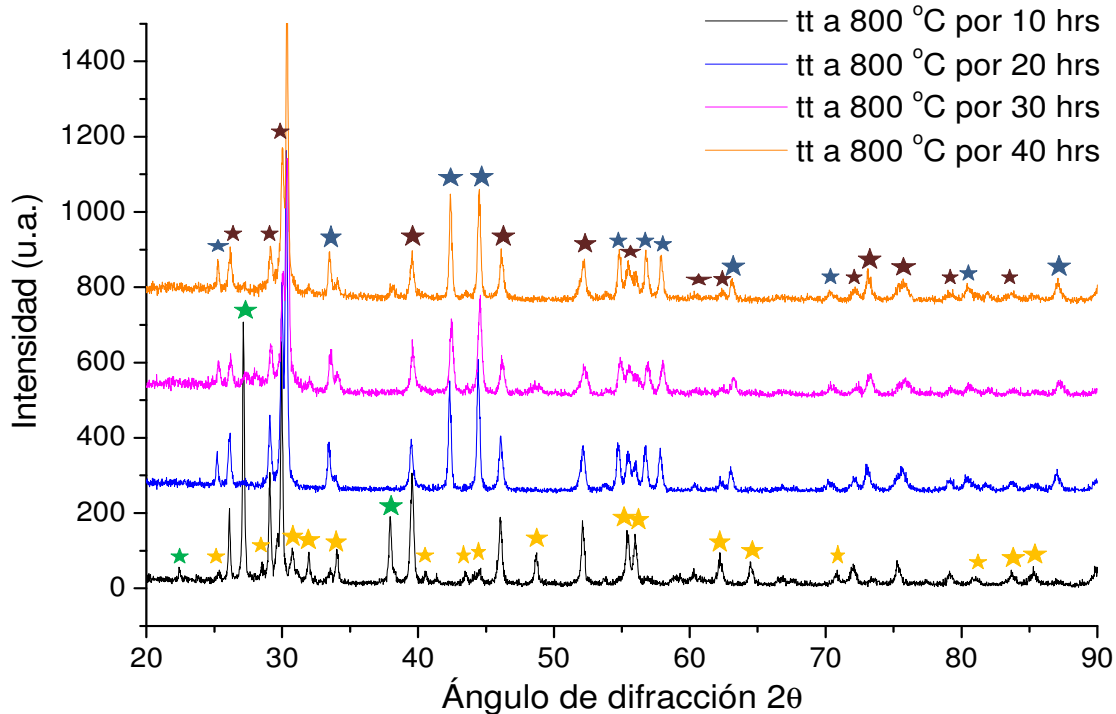


Figura 54: Seguimiento de la reacción de síntesis de LaNiBiO por tratamiento térmico a 800 °C. Se marcan reflexiones correspondientes a los productos: (★) NiBi, (★) La₂O₃, (★) Bi, (★) NiBi₃.

En vista de que el tratamiento térmico a 800 °C no dio como resultado la obtención del compuesto deseado, se decidió incrementar la temperatura de síntesis a 900 °C empleando 20 horas de calentamiento, debido a que en el caso anterior se observaron cambios significativos en la muestra a partir de ese tiempo de síntesis.

Congruentemente con lo ocurrido a 800 °C se observó la obtención de óxido de lantano y NiBi, sin embargo, el incremento en la temperatura no derivó en la obtención del compuesto deseado. Por lo cual se sometió a la muestra a mayor tiempo de reacción, esta vez directamente a 30 horas de calentamiento, dando un total de 50 horas de reacción a 900 °C. Sin embargo, a diferencia de lo ocurrido a 800° C, el incremento en el tiempo de reacción dio lugar a una aparente degradación de la muestra, puesto que se observó la aparición de mayor cantidad de impurezas, La₂O₃, NiBi, Bi y NiBi₃. Figura 55.



Lo anterior nos llevó a suponer, que en el caso de los compuestos oxiníctidos, a temperaturas elevadas no es adecuado un tiempo prolongado de síntesis. Para confirmarlo preparamos una nueva muestra, la cual fue calentada a 950 °C durante 50 horas. El resultado fue una muestra con impurezas de bismuto, NiBi_3 y óxido de lantano, lo que comprueba la hipótesis planteada.

Debido a ello se decidió emplear un proceso a mayor temperatura, pero con menor tiempo de síntesis, siendo estos 1000 °C y 5 horas de reacción, seguidos del mismo tratamiento sobre la muestra resultante. Sin embargo, se obtuvieron las mismas impurezas que en casos anteriores, sin existir diferencia significativa entre las muestras a 5 y a 10 horas de reacción. Figura 55.

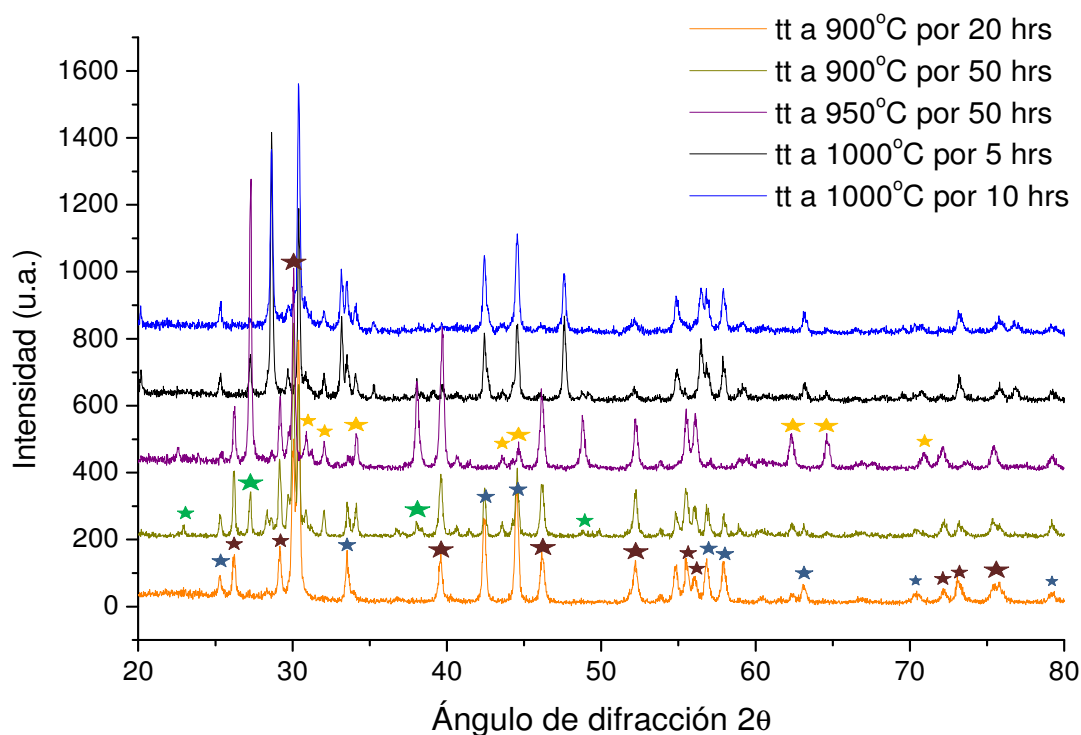


Figura 55: Seguimiento de la reacción de síntesis de LaNiBiO por tratamiento térmico a 900 °C, 950 °C y 1000 °C. Se marcan reflexiones correspondientes los productos: (★) NiBi , (★) La_2O_3 , (★) Bi , (★) NiBi_3 .

De acuerdo con la hipótesis anterior, para la obtención del compuesto a base de gadolinio, GdNiBiO , se partió de GdBi y NiO , utilizando una temperatura elevada y tiempos cortos de reacción, siendo estos de 1000 °C y 5 horas respectivamente. A



diferencia de lo ocurrido con el compuesto a base de lantano, se obtuvo una muestra bastante cristalina con una impureza de GdNiO_3 , acompañada de NiBi y de picos que coinciden en intensidad y en posición con los reportados para la celda tetragonal del compuesto $\text{LaNiBiO}_{1-\delta}$ [9] el cual es isoestructural al compuesto de GdNiBiO . Figuras 56 y 57.

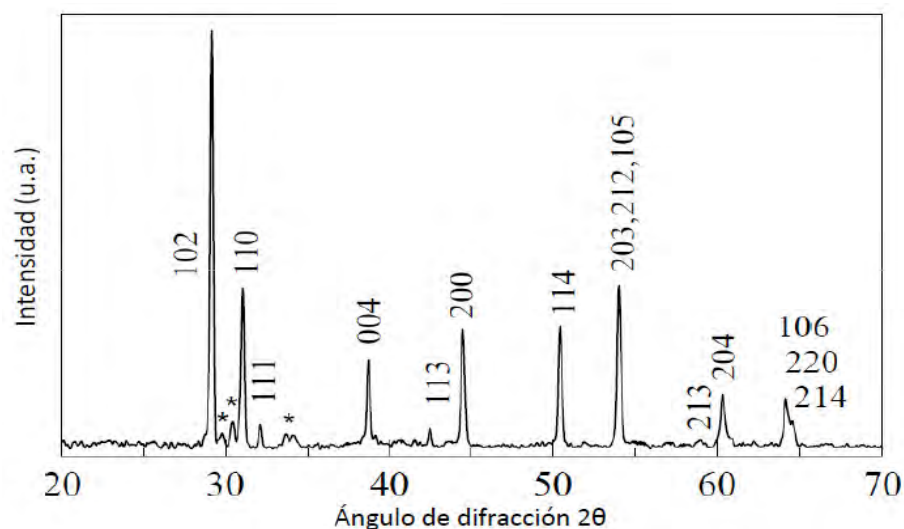


Figura 56: Difractograma reportado para la muestra de $\text{LaO}_{0.8}\text{NiBi}$ [9] Se muestran los índices de Miller correspondientes a la celda tetragonal con grupo espacial $P4/nmm$. Se marcan reflexiones correspondientes a impurezas (*).

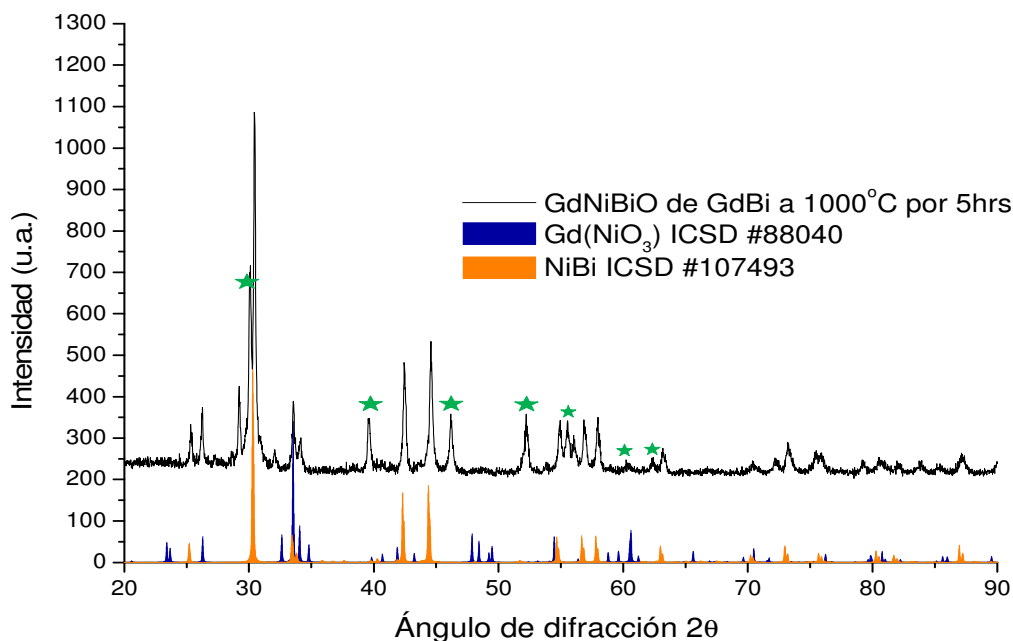


Figura 57: En negro se muestra el difractograma de la muestra de GdNiBiO obtenida a partir de GdBi a 1000°C por 5 hrs. Se compara con el patrón de referencia del compuesto GdNiO_3 en azul y NiBi en anaranjado. Las reflexiones sin identificar coinciden con las reportadas para la fase tetragonal de GdNiBiO (★).



Los artículos que describen las propiedades superconductoras en oxiníctidos son bastante recientes, siendo el primero de Kamihara, publicado en enero del 2008 [10] Debido a ello, la base de datos consultada no cuenta con el patrón de referencia correspondiente y la obtención de los compuestos LnNiBiO se confirma mediante la comparación de sus difractogramas experimentales, con el difractograma del compuesto $\text{LaNiBiO}_{1.5}$ reportado. [9]. Figura 56.

Con la finalidad de eliminar las impurezas obtenidas y de favorecer el crecimiento de la fase de interés, se sometió a la muestra de GdNiBiO anterior, a un nuevo calentamiento a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 horas, seguido del mismo tratamiento, lo que dio un total de 10 y 15 horas de calentamiento a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ respectivamente. Sin embargo, el tratamiento térmico no fue favorable, ya que dio lugar a muestras menos cristalinas, con impurezas de óxido de gadolinio, NiBi y bismuto, desapareciendo los picos de difracción coincidentes con la fase buscada. Figura 58.

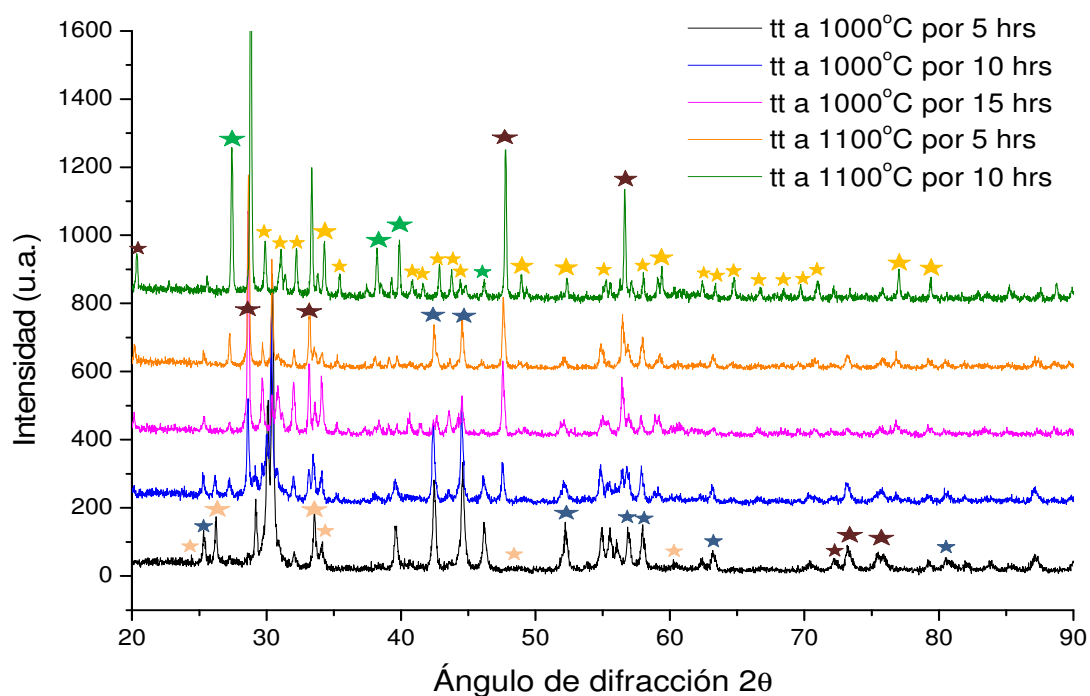


Figura 58: Seguimiento de la reacción de síntesis de GdNiBiO por tratamiento térmico a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se marcan reflexiones correspondientes a los productos: (★) NiBi, (★) Gd_2O_3 , (★) GdNiO_3 (★) Bi, (★) NiBi_3 .



Los resultados indican que la obtención del compuesto deseado se favorece a temperaturas elevadas y periodos cortos de reacción. Para confirmarlo, se preparó una nueva muestra, la cual fue sometida a calentamiento a 1100 °C durante 5 horas, seguida del mismo calentamiento para dar lugar a un total de 10 horas de síntesis. Contrario a lo esperado, no se observó la aparición de picos correspondientes a la fase tetragonal esperada, lo que nos hace pensar que esta tiene un intervalo de estabilidad muy pequeño. Figura 58.

Debido a que no se cuenta con ninguna referencia sobre la síntesis del compuesto a base de terbio, el procedimiento para TbNiBiO, se decidió partir de los resultados encontrados para los compuestos a base de lantano y gadolinio, los cuales demostraron que la síntesis de la fase tetragonal correspondiente a los compuestos oxiníctidos se favorece con un tratamiento térmico a 1000 °C.

Se empleó dicha temperatura, con la diferencia de que para alcanzarla se decidió implementar un calentamiento gradual, a 60 °C por hora, en lugar del utilizado de 200 °C por hora, así como un tiempo mucho más prolongado de síntesis. El resultado fue positivo, puesto que se obtuvo una muestra bastante cristalina con reflexiones que coinciden con las reportados para la celda tetragonal del compuesto LaNiBiO_{1.5} [9] isoestructural al compuesto de TbBiNiO, acompañadas de impurezas de óxido de terbio y bismuto. Figura 59.

La medida de resistividad en función de la temperatura para la muestra obtenida, mostrada en la figura 60, revela un comportamiento tipo aislante o semiconductor, de temperatura ambiente hasta 50 K aproximadamente, temperatura en la que el compuesto cambia su comportamiento aparentemente a conductor, ya que presenta una ligera disminución en su resistividad respecto a la temperatura. Así también presenta una caída drástica en la resistividad a valores cercanos a 4 K, revelando la presencia de material superconductor, con un inicio en la temperatura crítica de 4.40 K.

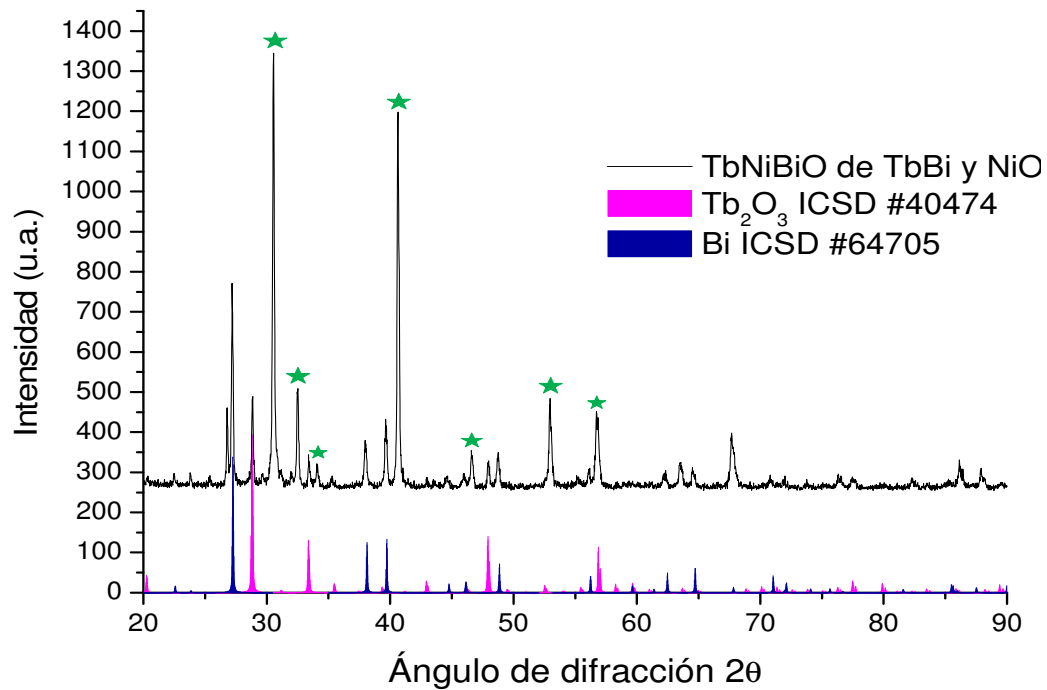


Figura 59: En negro se muestra el difractograma de la muestra de TbNiBiO obtenida a partir de TbBi. Se compara con el patrón de referencia del compuesto Tb₂O₃ en rosa y Bi en azul. Las reflexiones sin identificar coinciden con las reportadas para la fase tetragonal de TbNiBiO (*).

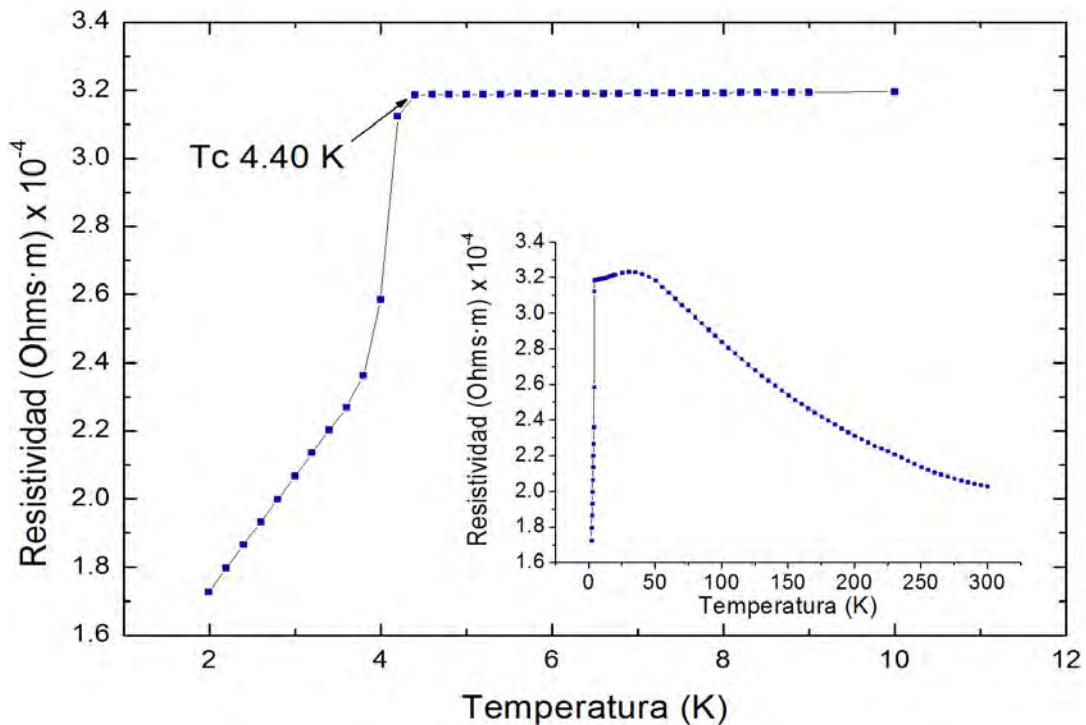


Figura 60: Resistividad en función de la temperatura para la muestra de TbNiBiO obtenida a partir de TbBi y NiO. En el recuadro se presenta una ampliación del comportamiento de la muestra desde 2 K hasta temperatura ambiente.



Con la finalidad de eliminar las impurezas obtenidas y de favorecer el crecimiento de la fase de interés, se sometió a la muestra de TbNiBiO anterior, a un nuevo tratamiento, esta vez con una velocidad mayor de calentamiento, de 200 °C por hora, empleando la misma temperatura de síntesis. El resultado fue desfavorable, dado que las reflexiones correspondientes a la fase buscada disminuyeron en intensidad, aumentando las impurezas de óxido de terbio y bismuto. Figura 61.

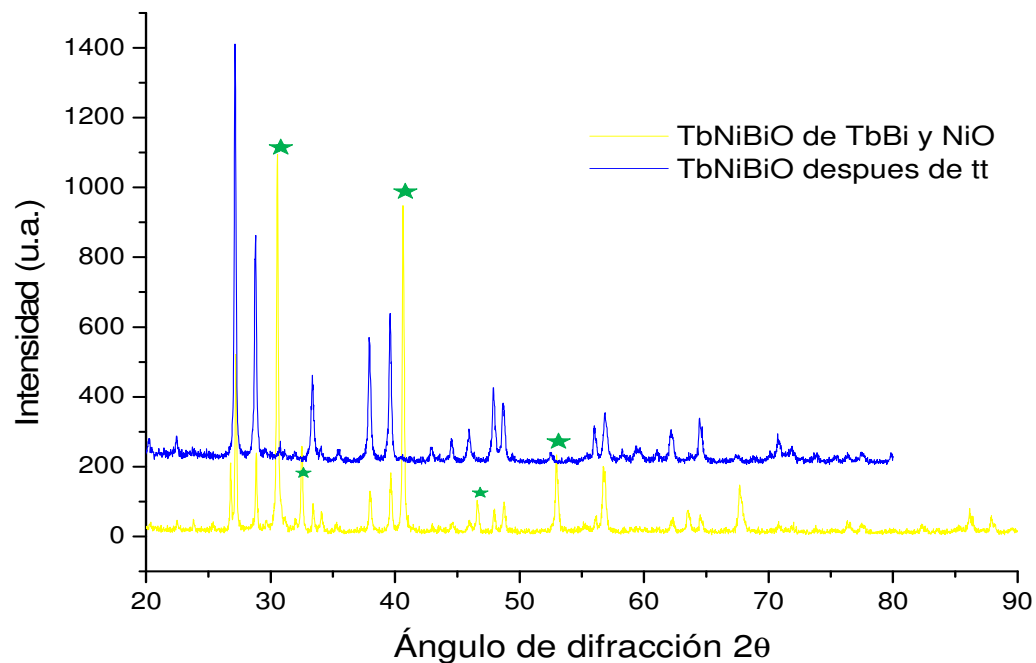


Figura 61: Comparación entre el difractograma de la muestra de TbNiBiO obtenida a partir de TbBi antes y después del tratamiento térmico. Las reflexiones marcadas (*) coinciden con las reportadas para la fase tetragonal de TbNiBiO.

De acuerdo con lo reportado por Ge, Cao y Zhang [12] la obtención de GdNiBiO se lleva a cabo haciendo reaccionar GdBi con óxido de níquel (III), agregando níquel para compensar la estequiometría del compuesto; empleando un calentamiento a 850 °C durante 36 horas. Como método alternativo, se intentó la obtención de LaNiBiO, GdNiBiO y TbNiBiO a través del procedimiento descrito.

El resultado en el caso del compuesto a base de lantano, mostrado en la figura 62, fue favorable; ya que nos permitió obtener una muestra que aunque contenía



impurezas de óxido de lantano, NiBi y NiBi₃, contenía también reflexiones coincidentes con los reportados para la estructura tetragonal de LaNiBiO_{1-δ}. [9]

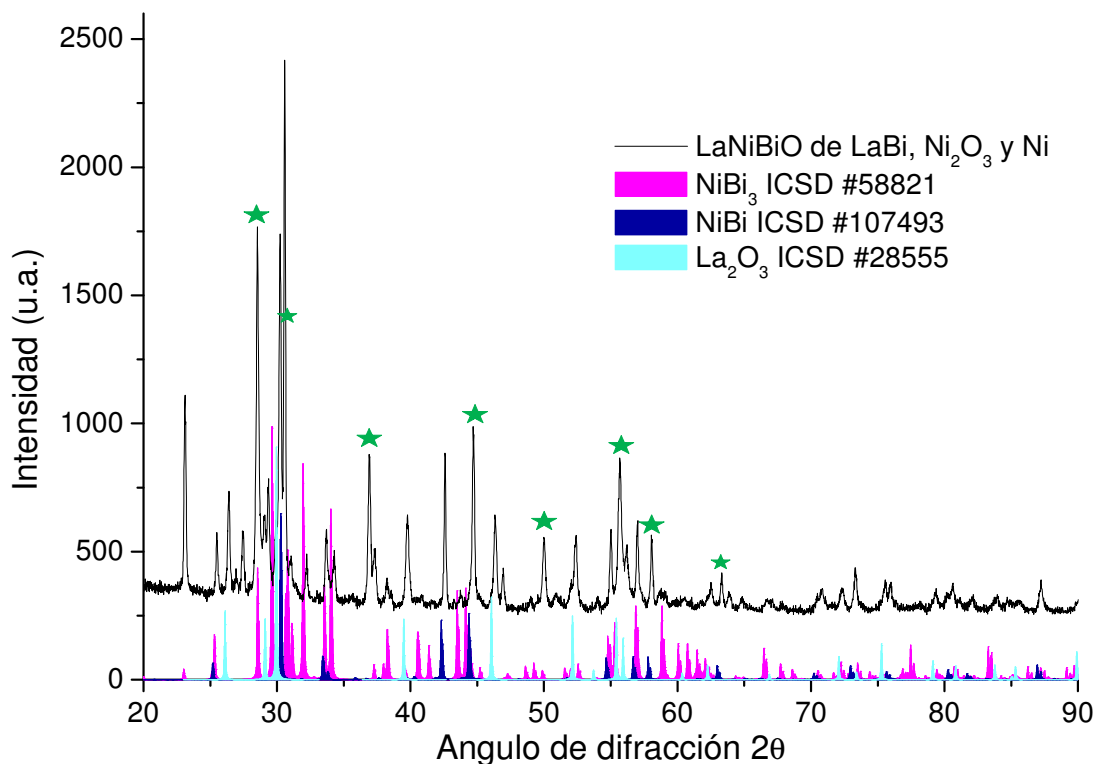


Figura 62: En negro se muestra el difractograma de la muestra de LaNiBiO de LaBi, Ni₂O₃ y Ni. Se compara con el patrón de referencia de NiBi₃ en rosa, NiBi en azul y La₂O₃ en verde. Las reflexiones sin identificar coinciden con las reportadas para la fase tetragonal de LaNiBiO (★).

A diferencia de la muestra a base de lantano y pese a lo reportado, el procedimiento descrito no fue favorable en la obtención del compuesto a base de gadolinio, dando como resultado exclusivamente impurezas de óxido de gadolinio y NiBi₃. Por lo cual se decidió incrementar el tiempo de reacción, de 36 a 48 horas, empleando la misma temperatura de síntesis. El resultado fue una muestra formada exclusivamente por óxido de gadolinio y bismuto. Figura 63. Sin embargo, las medidas de resistividad y susceptibilidad magnética, figuras 64 y 65 respectivamente, muestran un comportamiento superconductor no esperado, puesto que la muestra no presentó impurezas de NiBi, ni de NiBi₃.

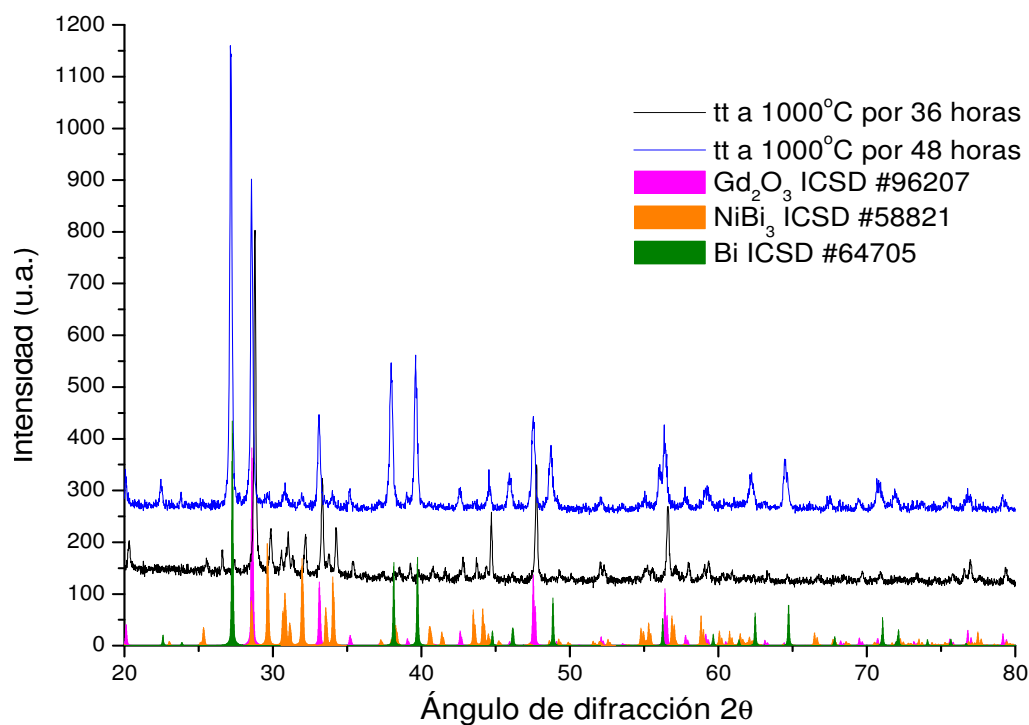


Figura 63: Difractogramas de las muestras de GdNiBiO obtenidas a partir de GdBi, Ni₂O₃ y Ni a 1000 °C durante 36 y 48 hrs. Se compara con el patrón de referencia del compuesto Gd₂O₃ en rosa y NiBi₃ en naranja y Bi en verde.

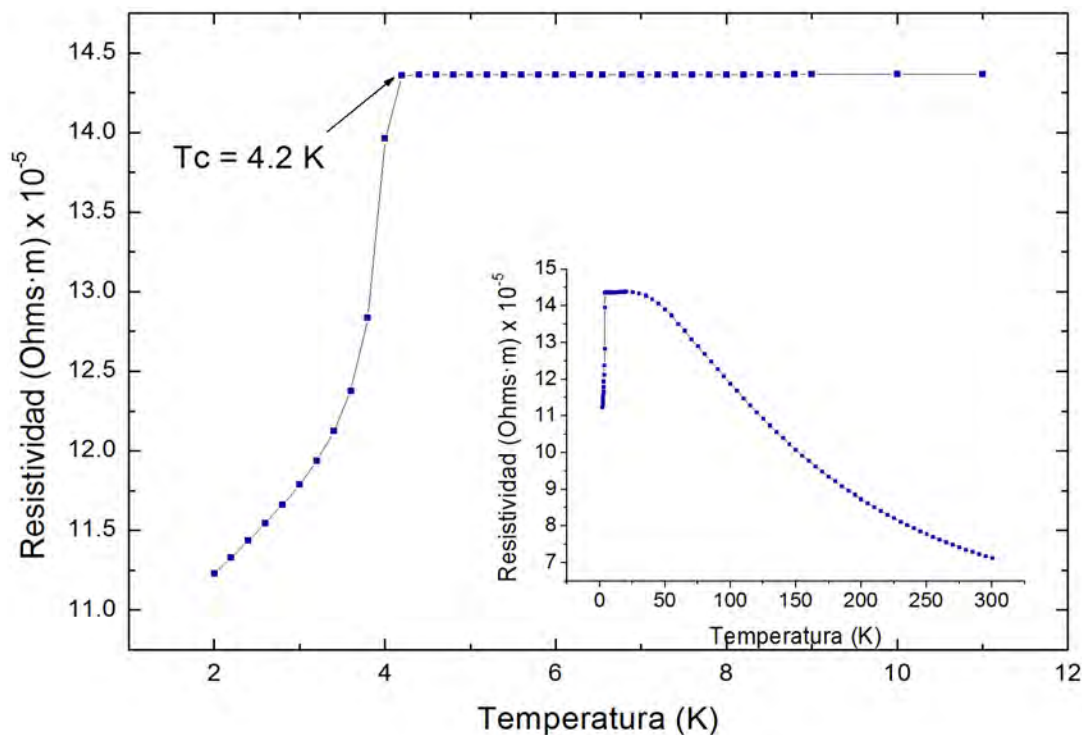


Figura 64: Resistividad en función de la temperatura para la muestra de GdNiBiO obtenida a partir de GdBi, Ni₂O₃ y Ni. En el recuadro se presenta una ampliación del comportamiento de la muestra desde 2 K hasta temperatura ambiente.

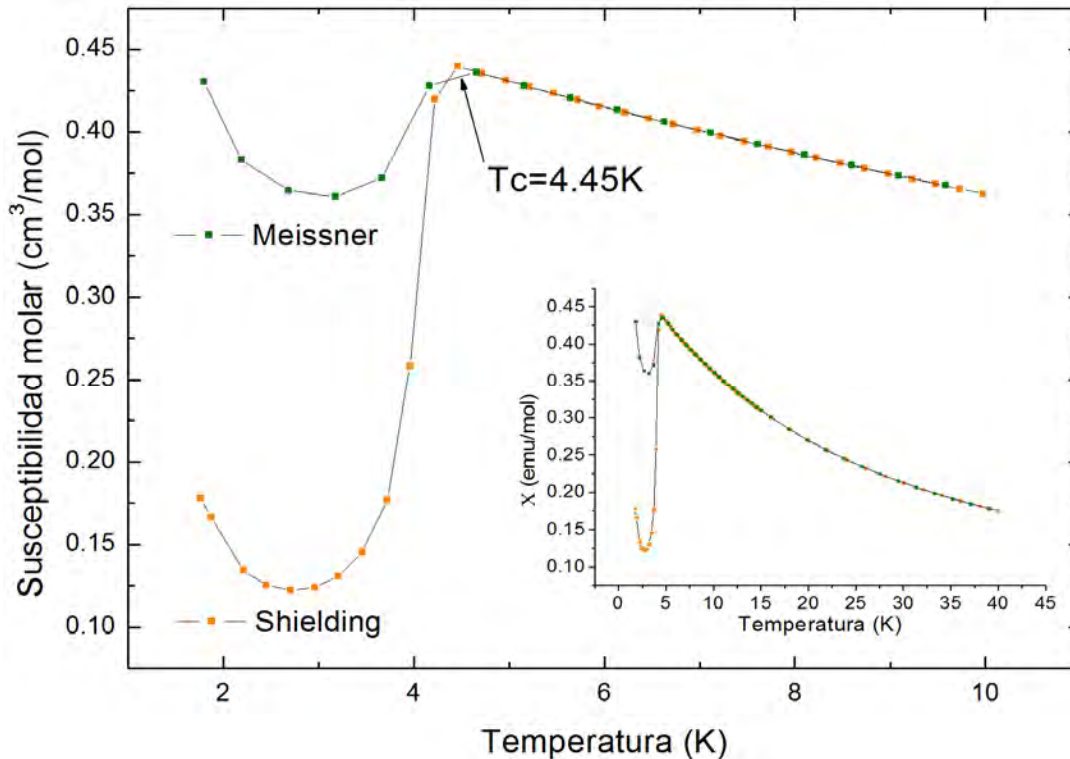


Figura 65: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para la muestra de GdNiBiO obtenida a partir de GdBi, Ni₂O₃ y Ni. En el recuadro se presenta una ampliación del comportamiento de la muestra de 2K hasta 40K.

En la medida de resistividad en función de la temperatura, figura 64, se observa un comportamiento tipo aislante, con un incremento en la resistividad a medida que disminuye la temperatura, probablemente debido a la impureza de óxido de gadolinio presente. Sin embargo, se observa un intervalo en el cual la resistividad cambia, seguido de una caída en esta a valores superiores a 4 K, siendo lo que podríamos considerar el inicio de la temperatura crítica de 4.2 K.

La medida de susceptibilidad, figura 65, muestra valores de magnetización positivos y una curva característica de paramagnetismo por arriba de 4.46 K. Sin embargo, tanto por el proceso de ZFC, conocido como shielding, así como, por el de FC, conocido como Meissner, se observan curvas características de un comportamiento superconductor, por debajo de la temperatura mencionada, la cual puede considerarse la temperatura crítica del compuesto.



El hecho de que los valores de magnetización sean positivos es característico de una muestra con una cantidad muy pequeña de material superconductor, lo cual explica que no sea detectada la fase correspondiente por difracción de rayos X. La temperatura crítica determinada, de 4.46 K, es superior a la registrada tanto para NiBi, como para NiBi₃, por lo que se podría pensar que corresponde al compuesto deseado GdNiBiO, para el cual se reporta un valor de 4.5 K. [12]

En el caso del compuesto a base de terbio, el procedimiento descrito no fue de utilidad, puesto que se obtuvo una mezcla impurezas de óxido de terbio, NiBi y NiBi₃, además de una muestra muy poco cristalina. Figura 66.

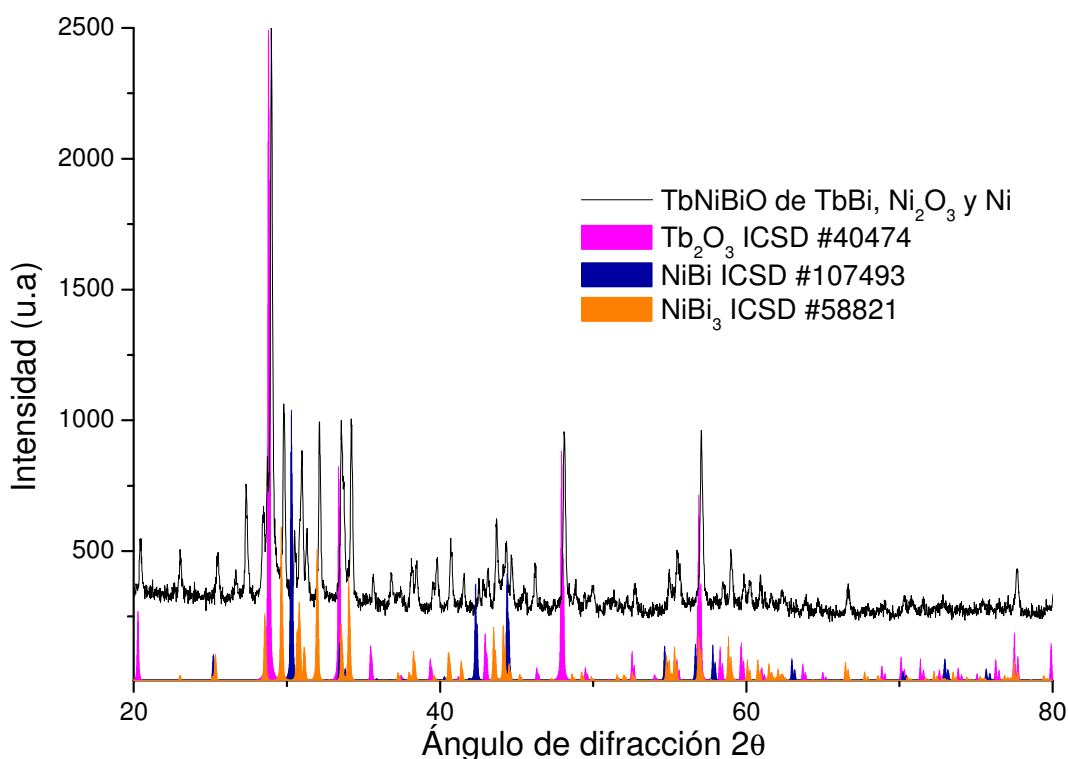


Figura 66: En negro se muestra el difractograma de TbNiBiO a partir de TbBi, Ni₂O₃ y Ni. Se compara con el patrón de referencia de Tb₂O₃ en rosa, NiBi en azul y NiBi₃ en anaranjado.



Referencias

- [1]. - Vassilev G. P., Liu X. J., Ishida K., Experimental Studies and Thermodynamic Optimization of the Ni – Bi System, *JPEDAV*. **26**, 161 – 168, (2005)
- [2]. - Fujimori Y., Kan S., Shinozaki B., Superconducting and Normal State Properties of NiBi₃, *J. of Phys. Soc. Of Japan*, **69** (2000) 3017.
- [3].- S. Park, K. Kang, W. Hana, T. Vogt, Synthesis and Characterization of Bi Nanorods and Superconducting NiBi Particles, *Journal of Alloys and Compounds* **400**, 88–91(2005)
- [4].- Bailar J. C., Emeléus H. J., Nyholm R., Trotman – Dickenson F., *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Great Britain 1975, pp. 553 – 569.
- [5].- Wormald J., Métodos de Difracción, Editorial Reverté, S.A. España 1979, pp. 61 – 64.
- [6].- Albella J. M., Cintas M. A., Miranda T., *Introducción a la ciencia de los materiales*, Consejo superior de investigaciones científicas, Madrid 1993, pp.192-195, 530 – 535, 548 – 552.
- [7].- Askeland R. D., Phulé P. P., *La ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Cuarta edición, Grupo editorial Iberoamericana, México 2009, pp. 791 - 815.
- [8].- Yoshihara K., Taylor J. B., Calvert L.D., Despault J. G., Rare – Earth Bismuthides, *J. of Less Common Metals*, **41** (1975) 329.
- [9].- Kozhevnikov V. L., Leonidova O. N., Ivanovskii A. L., Shein I. R., Goshchitskii B. N., and Karkin A. E., New Enlargement of Novel Class of Superconductors, *JETP lett.* **87** (2008) 747.
- [10].- Kamihara Y., Watanabe T., Hirano M. and Hosono H., Iron – Based Layered Superconductor La(O_{1-x}F_x)FeAs (x = 0.05 – 0.12) with T_c = 26 K, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 3293.
- [11].- Chen X. H., Wu T., Wu G., Liu R. H., Chen H. and Fang D. F., Superconductivity at 43 K in Samarium-Arsenide Oxides SmFeAsO_{1-x}F_x. *Nature* **453** (2008) 761.
- [12].- Junyi Ge, Shixun Cao, Jincang Zhang, Superconductivity in Nickel-Based Compound GdONiBi and Hole Doped Gd_{0.9}Sr_{0.1}ONiBi arXiv: 0807.5045 (2008)



Conclusiones

- Para los compuestos que integran el sistema Ni - Bi. Se logró sintetizar, a través de reacción en estado sólido, el compuesto de NiBi_3 . Así también, se logró implementar el método hidrotermal de síntesis en vía húmeda. Éste nos permitió obtener el compuesto NiBi en condiciones de menor temperatura, a $150\text{ }^\circ\text{C}$, y menores tiempos de reacción, de tan sólo 18 horas.
- Se sintetizaron las aleaciones precursoras LnBi ; Ln: La, Gd, Tb, necesarias para la obtención de los compuestos oxiníctidos, por reacción en estado sólido en tubos de cuarzo a vacío. Se empleó un calentamiento gradual de $5\text{ }^\circ\text{C}$ por hora, con la finalidad de evitar la volatilización del bismuto y con ello la pérdida en la estequiometría.
- Para el sistema LnNiBiO ; Ln: La, Gd y Tb; la obtención de los compuestos oxiníctidos se alcanzó bajo diversas condiciones de síntesis. En el caso del LaNiBiO , ésta fue posible a partir de LaBi , óxido de níquel (III) y níquel, mediante un calentamiento a $200\text{ }^\circ\text{C}$ por hora, hasta $850\text{ }^\circ\text{C}$ durante 36 horas.

La obtención de GdNiBiO fue posible a partir de GdBi y óxido de níquel (II), mediante un calentamiento a $200\text{ }^\circ\text{C}$ por hora, hasta $1000\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas.

Lo anterior nos llevó a concluir que la síntesis de los compuestos oxiníctidos, se ve favorecida a temperaturas elevadas empleando periodos cortos de reacción.

A diferencia de los compuestos con lantano y gadolinio, la obtención de TbNiBiO fue posible a partir de TbBi y óxido de níquel (II), mediante un calentamiento gradual a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por hora hasta $1000\text{ }^\circ\text{C}$, empleando tiempos prolongados de reacción, aproximadamente de 7 días.

- A diferencia de los compuestos del sistema Ni - Bi, así como, de las aleaciones LnBi ; en el caso de los compuestos LnNiBiO , la fase correspondiente a la



estructura tetragonal de los compuestos oxiníctidos, se encontró acompañada de impurezas, siendo estos en su mayoría, óxidos del lantánido correspondiente.

- Para los compuestos del sistema Ni - Bi y las aleaciones LnBi, se obtuvieron los parámetros cristalográficos corregidos a partir de la comparación entre los difractogramas experimentales y los patrones de referencia de las muestras sintetizadas, con ayuda del Método Rietveld para refinamiento de estructuras cristalinas.
- Las medidas de resistividad y de susceptibilidad magnética en función de la temperatura permitieron determinar la temperatura crítica superconductora de 4.39 K para el compuesto NiBi. También revelaron la presencia de impurezas con características magnéticas. Las cuales, mediante análisis elemental EDS y microscopía electrónica de barrido, se determinó que correspondían a níquel en una proporción aproximada del 5 %.
- Las medidas de magnetización en función del campo aplicado permitieron determinar el campo crítico, $H_{c1} = 85$ Oersted, para el compuesto NiBi. El cual, fue determinado en muestras de NiBi con diferente proporción de níquel, dando como resultado el mismo valor, lo que confirma que H_{c1} no es afectado por la presencia de impurezas.
- Para el compuesto de NiBi₃ se encontró una temperatura crítica de 4.05 K. El campo crítico $H_{c1} = 160$ Oersted, se determinó mediante medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado a diferentes temperaturas. A su vez se estimó el campo crítico $H_{c2} = 3000$ Oersted, mediante la interpretación de ciclos de histéresis.



Apéndice 1: Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X, fenómeno descubierto en 1912 por Max Von Laue y perfeccionado ese mismo año por William Lawrence Bragg, se basa en el fenómeno de dispersión (scattering); en el cual, una parte de la radiación incidente es desviada de su dirección original por la interacción con el material irradiado. [1]

Los rayos X consisten en radiación electromagnética de longitud de onda entre 0.1 y 100 Å, la cual es producida por la desaceleración de un haz de electrones de gran energía cuando impacta contra los átomos de un obstáculo generalmente metálico. Cuando un haz de rayos X incide sobre un cristal, este es dispersado por los átomos que lo forman en todas direcciones, de manera que entre las ondas dispersadas por cada uno de ellos se producen fenómenos de interferencia.

En la mayoría de los casos la interferencia es destructiva, sin embargo en algunas direcciones, debido a la ordenación periódica de los átomos en la red, algunas ondas dispersadas se encuentran en fase, por lo que se ven reforzadas, generando el fenómeno conocido como difracción. Este puede ser explicado a través de la ley de Bragg:

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

Donde λ es la longitud de onda de los rayos X que inciden sobre la muestra, d es la distancia interplanar y θ es el ángulo de difracción de Bragg.

La información que proporciona la difracción de rayos X está determinada por la geometría de los rayos de difracción y la intensidad de los rayos difractados. La primera, esta condicionada por el tamaño y forma de la celda unitaria, por lo que proporciona información sobre el sistema cristalino y dimensiones de la celda. Mientras que la segunda esta relacionada con la naturaleza de los átomos y las posiciones que estos ocupan en la red cristalina, por lo que proporciona información sobre la estructura interna del cristal.



Existen diversos métodos de análisis por difracción de rayos X. El método de polvos cristalinos, desarrollado en 1916 por Debye y Scherrer, como alternativa a los métodos de monocristal, emplea radiación monocromática y una muestra constituida por polvo o agregado cristalino, la cual debe estar integrada por un número elevado de pequeños fragmentos cristalinos desorientados al azar, para evitar cualquier correlación en la orientación. [1,2]

Para el análisis de las muestras se emplea una cámara, en la cual, el haz de rayos X monocromático entra a través de un colimador, bañando la muestra, saliendo por otro colimador hasta una pantalla fluorescente, que sirve de alineación. La muestra se monta sobre un vástago situado correctamente con el haz incidente de rayos X. Cada cristal en la muestra difracta el haz de rayos X de acuerdo con la ley de Bragg, produciendo una serie de reflexiones, cuyo eje central coincide con la dirección del haz incidente.

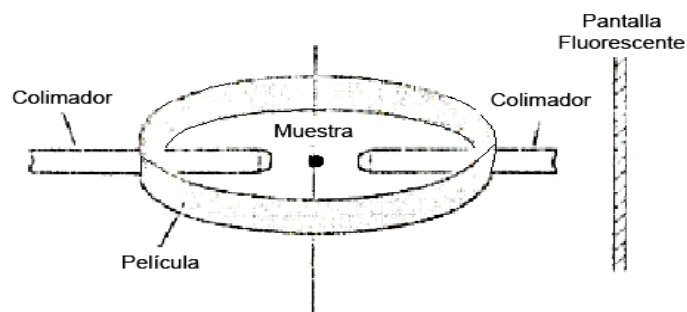


Figura 67: Representación esquemática de una cámara de Debye – Scherrer
Tomada de j. Wormald, Métodos de Difracción [2]

La radiación difractada puede ser registrada en una película de rayos X, colocada en el interior de la cámara que rodea a la muestra, método de Debye - Scherrer; o a través de un contador electrónico, como puede ser un detector proporcional o de centelleo, método de difracción de polvos. [3]

El montaje de la muestra en el difractómetro puede hacerse a través de dos métodos:



- Montaje de polvo en una cavidad, la cual, es de fondo plano y de materiales que varían según las características de la muestra. Existen porta muestras tipo ventana de aluminio, de vidrio, de uso universal y de acero inoxidable.
- Montaje por depositación de una capa delgada y uniforme de polvo sobre un portaobjetos. En la cual la muestra en polvo debe ser uniformemente distribuida sobre la mitad de la superficie del portaobjetos. Es ideal cuando se cuenta con poca cantidad de muestra. [4]

Debido a la forma en que son recibidos los haces difractados en el método de polvos, pueden presentarse múltiples coincidencias, que llevan a una pérdida de información respecto a los resultados obtenidos por difracción de rayos X en monocristales. A pesar de ello, este método aporta información muy valiosa, teniendo aplicaciones como la identificación de sustancias cristalinas, el análisis cuantitativo de estas, el estudio de soluciones sólidas metálicas, de texturas, determinación del tamaño de los cristalitos, de coeficientes de dilatación térmica y resolución de la estructura cristalina; siendo particularmente útil cuando no es posible obtener monocristales de una muestra. [2]

Referencias:

- [1].- Albella J. M., Cintas M. A., Miranda T., *Introducción a la ciencia de los materiales*, Consejo superior de investigaciones científicas, Madrid 1993, pp.192-195, 530 – 535, 548 – 552.
- [2].- Wormald J., *Métodos de Difracción*, Editorial Reverté, S.A. España 1979, pp. 61 – 64.
- [3].- West R. A., *Basic Solid State Chemistry*, Second edition, J. Wiley and Sons, England 2001, pp. 418 – 419.
- [4].- Castellanos R. M. A., *Difracción de Rayos X, Método de polvos*, Cuadernos de Posgrado, número 29, Química Inorgánica, Volumen I, Editora Martha E. Sosa, Editorial UNAM 3, México 1990, pp. 32 – 34.



Apéndice 2: Microscopía electrónica

Un microscopio es un sistema óptico que ayuda a obtener imágenes amplificadas de un objeto, el cual, puede ser básicamente de dos tipos según la forma en que se amplifica la imagen. La microscopía óptica se basa en la amplificación sucesiva de imágenes por una serie de lentes, utilizando como fuente de iluminación la luz visible, por lo que la amplificación que provee, de 100 hasta 2000 aumentos, se ve limitada por la longitud de onda mínima de esta, de 800 a 200 nm. La microscopía electrónica utiliza un haz de electrones en la iluminación del objeto, así como lentes magnéticas que permiten focalizar el haz. Los electrones poseen longitudes de onda de entre 0.1 y 0.001 nm, por lo que un microscopio electrónico es capaz de producir imágenes de 200 000 hasta 400 000 aumentos. [1,2]

El método de producción de electrones es el de emisión termoiónica, donde un filamento, que actúa a manera de cátodo, es calentado a temperaturas superiores a los 2700 K emitiendo electrones y radiación electromagnética en abundancia. Los electrones son acelerados hacia el ánodo mediante una diferencia de potencial, con lo cual se genera un haz de electrones de energía controlada y longitud de onda conocida. Para controlar el área de electrones emitidos se emplea un cilindro Wehnelt, el cual a su vez actúa como un lente focalizador del haz. Un componente importante de los microscopios electrónicos es el sistema de vacío, que evita que los electrones sean desviados por las moléculas del aire.

Cuando un haz de electrones incide sobre un objeto, se pueden presentar diversos fenómenos. De acuerdo con ello existen diferentes tipos de microscopios electrónicos, de los cuales los más importantes son el microscopio electrónico de transmisión (Transmission electron microscope TEM) y el microscopio electrónico de barrido (Scanning electron microscope SEM).

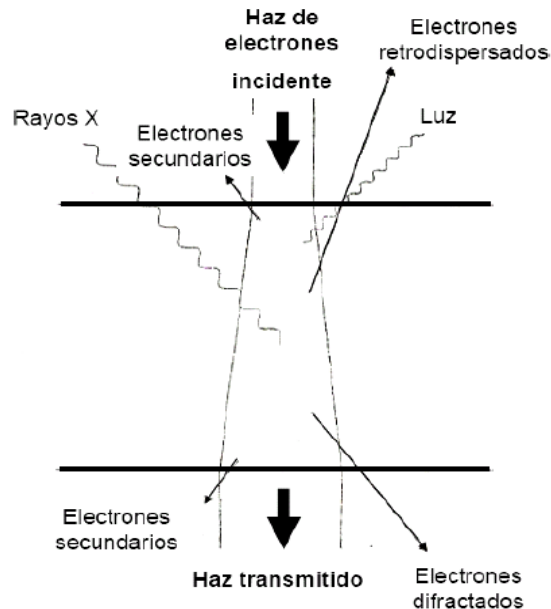


Figura 68: Fenómenos que se presentan cuando un haz de electrones incide sobre una muestra
Tomada de J. M. Albella, Introducción a la ciencia de los materiales [1]

Un microscopio electrónico de transmisión se basa en el fenómeno de dispersión elástica, en el cual, el haz de electrones incidente atraviesa la muestra sin un cambio detectable en su energía, formando una imagen ampliada de ella, la cual nos proporciona información estructural incluso a nivel atómico, como puede ser tamaño de la celda, distancias interplanares, parámetros de red y errores químicos en la muestra. Para lograr esto, la muestra debe ser cortada en capas muy finas o películas delgadas, con espesor del orden de 2000 Å, debido a que los electrones interactúan fuertemente con la materia, siendo completamente absorbidos por partículas gruesas. [1,3]

Un microscopio electrónico de barrido utiliza un sistema de reflexión que permite iluminar la superficie de muestras sólidas. Se basa en el fenómeno de dispersión inelástica, en el cual, una parte de la energía del haz de electrones se pierde dando lugar a electrones secundarios y radiación electromagnética en forma de rayos X.

Los electrones secundarios son aquellos encontrados a muy corta distancia de la superficie de la muestra, que al recibir energía del haz de electrones incidente logran



escapar de la muestra. En el microscopio electrónico de barrido el haz de electrones pasa a través de lentes condensadoras y lentes objetivos hasta ser barrido a lo largo de la muestra por medio de bobinas de barrido. Un detector cuenta el número de electrones secundarios emitidos por cada punto de la muestra, de manera que cada uno de ellos corresponde a un píxel en la imagen, a la cual se le da contraste mediante un tubo de rayos catódicos.

La porción de energía dispersada en forma de rayos X constituye la base del microanálisis, o análisis elemental, ya que mediante la emisión de rayos X característicos de los elementos presentes en la muestra se puede hacer un análisis cualitativo de su composición a la par que observamos su estructura; así como mediante el conteo de los rayos X emitidos por unidad de tiempo se puede hacer un análisis cuantitativo de los elementos presentes en la muestra. [1]

La microscopía electrónica es una técnica muy útil para el estudio de materiales. De entre sus múltiples aplicaciones se puede mencionar:

- El estudio de la microestructura por medio de la obtención de imágenes a nivel atómico.
- La determinación del grado de cristanilidad y morfología de las muestras, a través del estudio de diversos tipos de orden, la presencia de defectos y estado de agregación de estos.
- Estudio de la morfología superficial de las muestras, proporcionando información de su textura, presencia de fases u homogeneidad y composición, por medio del microanálisis *in situ*.

Referencias:

- [1].- Albella J. M., Cintas M. A., Miranda T., *Introducción a la ciencia de los materiales*, Consejo superior de investigaciones científicas, Madrid 1993, pp.192-195, 530 – 535, 548 – 552.
[2].- Ojeda S. J. L., *Métodos de microscopía electrónica de barrido en biología*. Editorial Universidad de Cantabria, España 1997.
[3].- West R. A., *Basic Solid State Chemistry*, Second edition, J. Wiley and Sons, England 2001, pp. 418 – 419.

**Apéndice 3: Fichas de la base de datos ICSD correspondientes a los patrones de referencia utilizados****Tabla 30:** Ficha ICSD #107493 correspondiente al compuesto NiBi.

NiBi	ICSD #107493
Código	107493
Fecha de registro	2005/10/01
Estructura	Ni 1 Bi 1
D (calc)	11.51
Título	Die Kristallstruktur von Bi Ni: eine komplexe Ausdehnungsvariante des In Ni ₂ -Typs
Autor(es)	Ruck, M.
Referencia	Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie (1999), 625 , 2050.
Celda unitaria	14.124(1) 8.1621(6) 21.429(2) 90. 90.00(1) 90
Volumen	2470.37
Z	64
Grupo espacial	F 1 2/m 1
Número	12
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Pearson	mS66
Wyckoff	j3 i8 h e a
R Value	0.034
Comentarios	Difference between the formula calculated from the PARM record and the FORM record tolerable.

Tabla 31: Ficha ICSD #58821 correspondiente al compuesto NiBi₃.

NiBi₃	ICSD #58821
Código	58821
Fecha de registro	2004/04/01
Estructura	Ni 3 Ni1
D (calc)	10.88
Título	Structural properties of Ni _{1-x} Rh _x Bi ₃
Autor(es)	Fjellvag, H.; Furuseth, S.
Referencia	Journal of the Less-Common Metals (1987), 128, 177-183
Celda unitaria	8.884(1) 4.101(1) 11.485(2) 90. 90. 90.
Volumen	418.44
Z	4
Grupo espacial	P n m a
Número	62
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Pearson	oP16
Wyckoff	c4
R Value	0.058
Comentarios	Celda a 500 K: 8.920, 4.109, 11.57; a 700 K: 8.954, 4.116, 11.66 Neutron diffraction (powder) The structure has been assigned a PDF number: 65-88. Structure type: RhBi ₃ . At least one temperature factor missing in the paper

**Tabla 32:** Ficha ICSD #58795 correspondiente al compuesto LaBi.

LaBi	ICSD #58795
Código	58795
Fecha de registro	2004/04/01
Estructura	Bi1 La1
D (calc)	8.11
Título	Rare-earth bismuthides
Autor(es)	Yoshihara, K.; Taylor, J.B.; Calvert, L.D.; Daspult, J.G.
Referencia	Journal of the Less-Common Metals (1975), 41, 329-337 Journal of the Less-Common Metals (1977), 52, 259-269 Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metally (1988), 1988, 187-189
Celda unitaria	6.5797(4) 6.5797 6.5797 90. 90. 90.
Volumen	284.85
Z	4
Grupo espacial	F m -3 m
Número	225
Sistema cristalino	Cúbico
Pearson	cF8
Wyckoff	b a
Comentarios	Cell at Bi-rich boundary: 6.5813 Cell from 2nd ref. (Nomura et al.): 6.577, m.p. 2873 K (congruent) Cell from 3rd ref. (Abdusalyamova et al.): 6.61, m.p. 2083 K The structure has been assigned a PDF number: 15-877 Temperature in Kelvin: 298 Structure type : NaCl X-ray diffraction (powder) Calculated density unusual but tolerable. No R value given in the paper. At least one temperature factor missing in the paper.

Tabla 33: Ficha ICSD #58783 correspondiente al compuesto GdBi.

GdBi	ICSD #58783
Código	58783
Fecha de registro	2004/04/01
Estructura	Bi1 Gd1
D (calc)	9.68
Título	Rare-earth bismuthides
Autor(es)	Yoshihara, K.; Taylor, J.B.; Calvert, L.D.; Daspult, J.G.
Referencia	Journal of the Less-Common Metals (1975), 41, 329-337 Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, Rendiconti, Serie 8 (1, 1946-) (1964), 37, 160-164 Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali,



	Rendiconti, Serie 8 (1, 1946-) (1960), 29, 62-69
Celda unitaria	6.3108(2) 6.3108 6.3108 90. 90. 90.
Volumen	251.34
Z	4
Grupo espacial	F m -3 m
Número	225
Sistema cristalino	Cúbico
Pearson	cF8
Wyckoff	b a
Comentarios	Cell at Bi-rich boundary: 6.3085 Cell from 2nd and 3rd ref. (landelli): 6.316 Temperature in Kelvin: 298 Structure type : NaCl X-ray diffraction (powder) No R value given in the paper. At least one temperature factor missing in the paper.

Tabla 34: Ficha ICSD #43603 correspondiente al compuesto TbBi.

TbBi	ICSD #43603
Código	43603
Fecha de registro	2000/07/15
Fecha de modificación	2006/04/01
Estructura	Bi1 Tb1
D (calc)	9.86
Título	Structure and magnetic properties of compounds of terbium with the group V and VI metalloids
Autor(es)	Olcese, G.L.
Referencia	Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Fische, Matematiche e Naturali, Rendiconti (1961), 30, 195-200 Journal of the Less-Common Metals (1975), 41, 329-337 Zeitschrift fuer Physik B (1980-1983) (1978), 31, 391-393
Celda unitaria	6.28 6.28 6.28 90. 90. 90.
Volumen	247.67
Z	4
Grupo espacial	F m -3 m
Número	225
Sistema cristalino	Cúbico
Pearson	cF8
Wyckoff	b a
Comentarios	Cell from 2nd ref. (Yoshihara et al.): 6.2759(2) Cell from 3rd ref. (Hulliger et al.): 6.2755 The structure has been assigned a PDF number: 89-2948 Structure type : NaCl X-ray diffraction (powder) No R value given in the paper. At least one temperature factor missing in the paper.



Apéndice 4: Resultados gráficos del refinamiento

A continuación se presentan los resultados gráficos del refinamiento de las muestras sintetizadas. Se pueden ver el difractograma experimental, el calculado durante el refinamiento y la diferencia entre ambos. Este último, junto con el parámetro de bondad de ajuste, sirve como criterio para evaluar que tan satisfactorio ha sido el refinamiento.

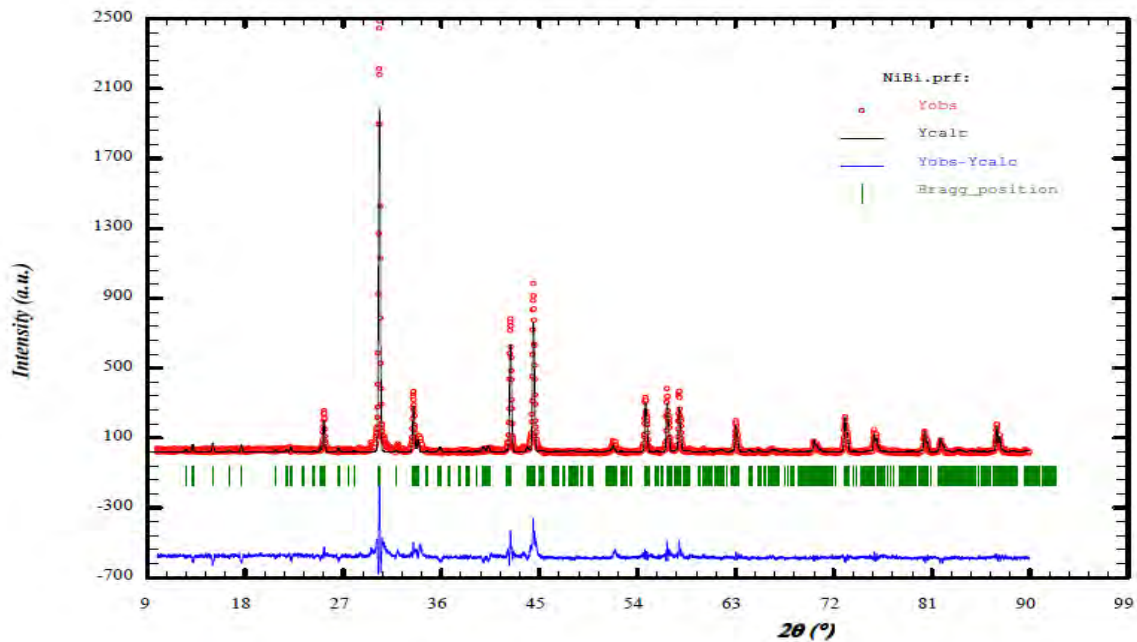


Figura 69: Resultados gráficos del refinamiento para la muestra de NiBi sintetizada por reacción hidrotérmal.

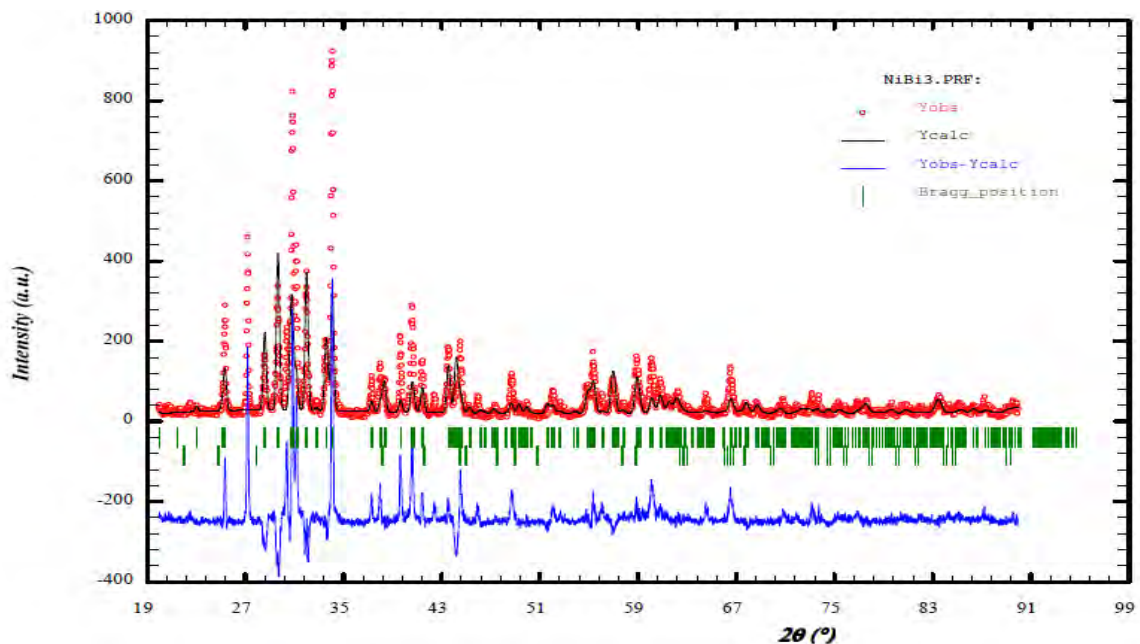


Figura 70: Resultados gráficos del refinamiento para la muestra de NiBi₃ sintetizada por reacción en estado sólido.

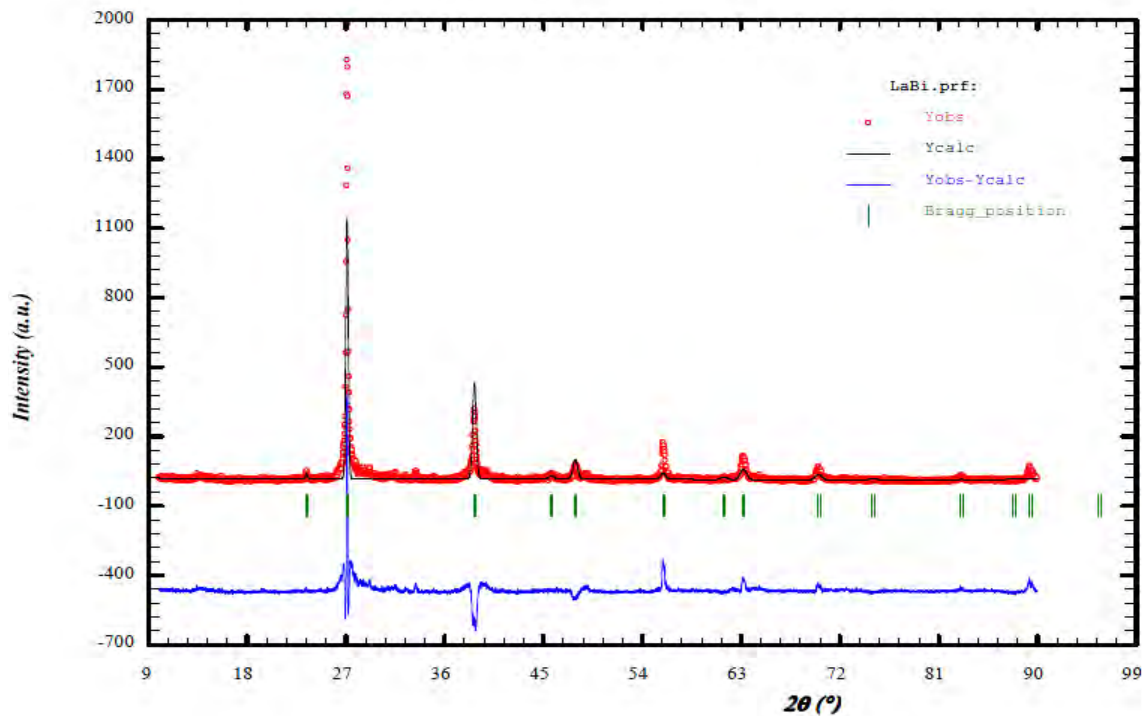


Figura 71: Resultados gráficos del refinamiento para la muestra de LaBi sintetizada por reacción en estado sólido.

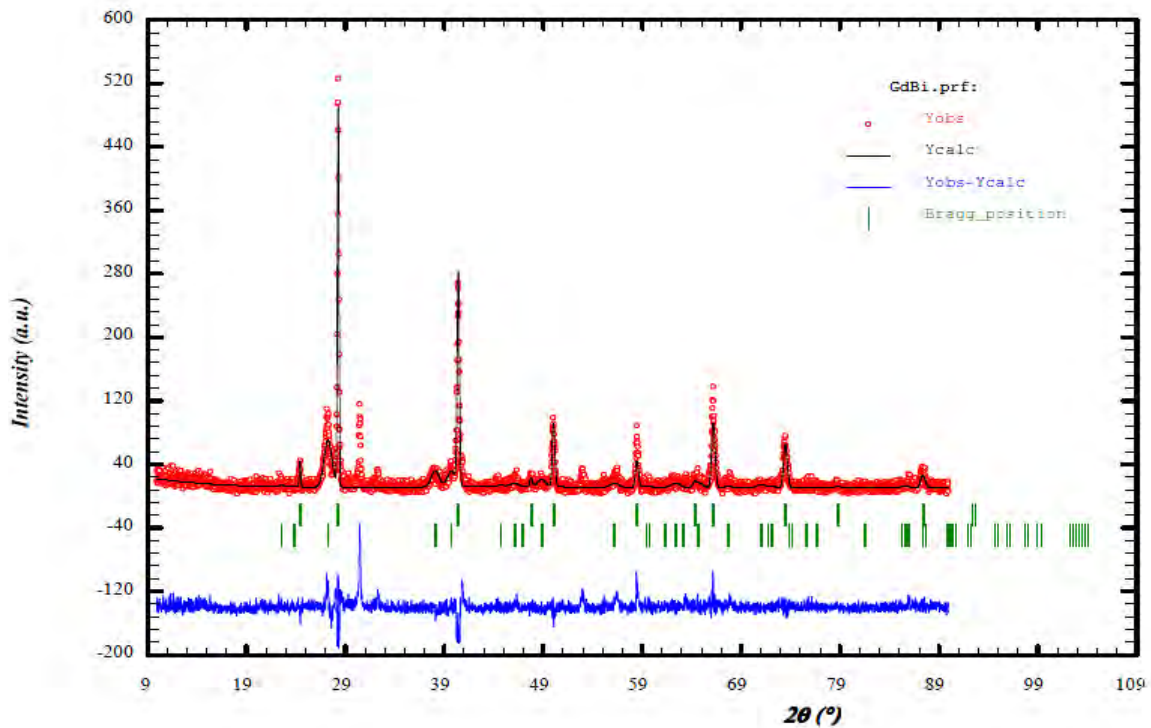


Figura 72: Resultados gráficos del refinamiento para la muestra de GdBi sintetizada por reacción en estado sólido.

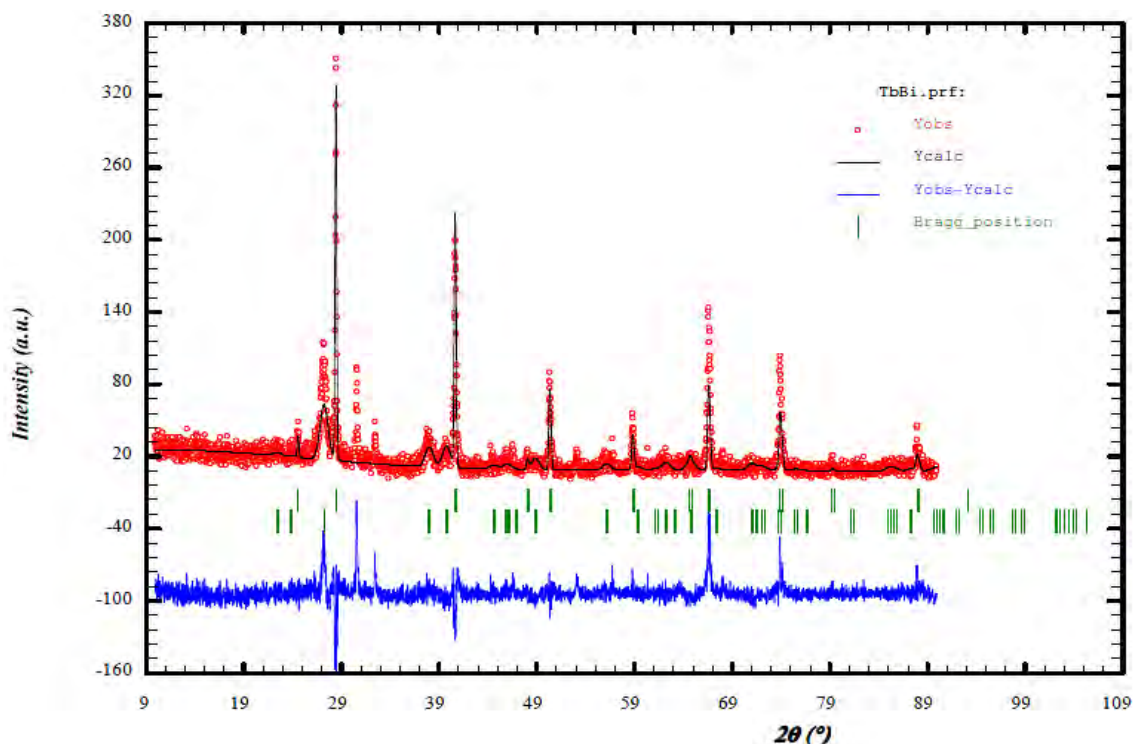


Figura 73: Resultados gráficos del refinamiento para la muestra de TbBi sintetizada por reacción en estado sólido.