



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA DE COMPUESTOS
A BASE DE COBRE DE LA FAMILIA OXYPNÍCTIDOS**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. MARCO POLO JIMÉNEZ SEGURA



TUTOR: DR. ROBERTO ESCUDERO DERAT AÑO: 2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

Este trabajo no habría sido posible sin el apoyo de la Universidad Nacional Autónoma de México, la cual me ha permitido hacer los estudios de bachillerato, licenciatura y ahora posgrado, sin dejar por un lado cursos de idiomas, cómputo, electrónica, etc. Educación que ha sido necesaria para poder terminar este trabajo. Este trabajo se realizó en los laboratorios a cargo del Dr. Roberto Escudero Derat, LA-003, LA-004, LA-005 y LA-006 que pertenecen a la sección de materia condensada y criogenia del Instituto de Investigaciones en Materiales, lugar en el que se queda parte de mi.

De igual forma quiero agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo económico (con número de becario 47066) brindado durante el desarrollo de este trabajo.

Quiero agradecer a los sinodales por realizar sus comentarios y correcciones acerca de este trabajo, ellos son: el Dr Gustavo Tavizón Alvarado, la Dra. América Rosalba Vázquez Olmos, el Dr. Edilso Reguera Ruiz, la Dra. Norah Yolanda Barba Behrens y el Dr. Lauro Bucio Galindo.

Claro también agradezco a Leopoldo mi padre, a Juana mi madre, a Valeria mi hermana y a mis familiares, por todo el apoyo económico y moral. Por todas las veces que realizaron trámites por mí, por las veces que me otorgaron un poco de su tiempo para que yo pudiese terminar este trabajo, por los consejos y orientaciones...

Quiero agradecer a Roberto Escudero Derat, por su asesoría y consejos, por su constante estímulo, y por haberme encomendado en el laboratorio actividades formativas que en pocos laboratorios son enseñadas, pero que son necesarias para los científicos. Al igual que al Dr. Francisco Morales Leal, que me hizo varias preguntas acerca del tema que me hicieron indagar más y por su apoyo con los equipos de laboratorio.

También quiero agradecer a mis compañeros de laboratorio Orlando, Brenda y Esmeralda, por instruirme en el uso de los equipos, utensilios de laboratorio y diversas técnicas. A mis compañeros del Instituto de Investigaciones en Materiales ya mencionados junto con Gaby, Paola, Ana, Nora, Armando, Jesús y Rodolfo por compartir su conocimiento y su amistad.

Este trabajo no habría sido posible sin el apoyo, del Dr. Gustavo Tavizón quien me prestó una de sus muflas cuando fallaron las que teníamos disponibles, del técnico académico Raúl Reyes Ortiz, que reparo las muflas del laboratorio L-003, del técnico académico Omar Novelo Peralta, que me ayudó con los análisis de SEM y de la técnica académica Adriana Tejeda Cruz que me ayudó con los equipos de difracción de rayos X.

Me encuentro agradecido con el apoyo económico recibido por el Posgrado en Ciencias Químicas para asistir y presentar este trabajo en el LIV Congreso Nacional de Física que se celebró del 9 al 14 de octubre de 2011. También agradezco el apoyo económico de FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) para asistir presentar este trabajo en la “São Paulo advanced school on anisotropic conductors and superconductors” del 8 de agosto al 19 de 2011, organizada por la Universidad de São Paulo por medio del Dr. Carlos Moreira dos Santos.

El presente trabajo fue presentado también en el QuimiUNAM que se celebró el 16, 17 y 18 de noviembre del año 2012 en el Auditorio “Alfonso Caso”.

He mencionado a aquellos que participaron en mayor proporción a la terminación de este trabajo, sin embargo aseguro que he olvidado a alguien que también colaboró de alguna forma a la terminación de este.

Resumen

El descubrimiento de superconductividad en el compuesto tetragonal de pníctidos a base de Fe ha estimulado la búsqueda de superconductividad en una amplia clase de materiales con similar estructura. BiOCuS es otro compuesto reportado por A. Ubaldini como superconductor, con una estructura relacionada con los oxypnictidos. Sin embargo, en otro reporte relacionado con este compuesto, Anand et al. no encuentran superconductividad.

En este trabajo se estudió el compuesto que resulta de la eliminación parcial de Cu, en $BiOCu_{1-x}S$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$), encontrando superconductividad y ferromagnetismo.

Las muestras fueron sintetizadas por métodos de reacción en estado sólido partiendo de diferentes reactivos iniciales: Bi_2O_3, Bi, Cu, S , y $Bi_2O_3, Bi, Cu_2O, CuO, S$. Se emplearon dos rutas de síntesis, los resultados estructurales fueron iguales, pero las propiedades magnéticas fueron diferentes.

La estructura cristalina fue analizada por difracción de rayos x de polvos, microscopía electrónica de barrido y espectrometría de energía dispersiva.

Se realizaron medidas de magnetización que fueron llevadas a cabo en un magnetómetro MPMS, y un susceptómetro PPMS (Quantum Design). Se tuvo especial cuidado de las muestras y reactivos, para descartar que el comportamiento magnético se debiera a una posible contaminación por metales 3d. En el presente trabajo, mostramos nuestras medidas magnéticas y discutimos acerca del ordenamiento magnético observado y la superconductividad. Es importante mencionar que predicciones teóricas hechas por Ortenzi Mazin coinciden con nuestros experimentos.

Palabras clave: *superconductividad, magnetismo, estado sólido y estructura electrónica.*

Abstract

The discovery of superconductivity in the tetragonal Fe-based pnictides has stimulated research for superconductivity in a wide class of materials with similar structure. BiOCuS is another compound reported by A. Ubaldini, as superconductor, with oxypnictide-related structure. In another report related to this compound, Anand Pal, et al., did not find superconductivity.

In our research in the compound, eliminating Cu, as $BiOCu_{1-x}S$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$), we found superconductivity and magnetism.

Samples were synthesized by standard solid state reaction, with different starting compounds: Bi_2O_3 , Bi , Cu , S , and Bi_2O_3 , Bi , Cu_2O , CuO , S . Using two route synthesis, magnetic results were different, but not structural results.

The crystalline structure was analysed with X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive spectrometry.

Magnetic magnetization measurements were performed in a MPMS magnetometer, and PPMS susceptometer (Quantum Design). Careful manipulation of samples and starting compounds was used in order to discard the observed magnetic behavior to possible contaminants by 3d metals. In this work we will show our magnetic measurements and discuss about the magnetic order observed and superconductivity. It is important to mention that in early papers, theoretical prediction by Ortenzi and Mazin coincide with our experiments.

Keywords: *superconductivity, magnetism, solid state and electronic structure.*

Objetivos

Recientemente se ha informado ¹, superconductividad en el compuesto $BiOCu_{1-x}S$ cuando $x \approx 0.1$. Sin embargo, esta no ha podido ser comprobada experimentalmente ². El compuesto $BiOCuS$ es un compuesto isoestructural con el superconductor $REFeAsO$ informado en el año 2008 ³. El estudio del compuesto $BiOCuS$ puede ayudar a comprender el comportamiento de la superconductividad en los materiales de esta familia. Debido a lo anterior el objetivo principal del presente trabajo es sintetizar el compuesto $BiOCu_{1-x}S$, con diferentes proporciones de cobre y una vez obtenidos los compuestos analizar sus propiedades magnéticas. Para ello es necesario cumplir con los siguientes objetivos particulares:

- Sintetizar el compuesto $BiOCu_{1-x}S$ con la mayor cantidad de vacancias de cobre posibles sin que existan impurezas.
- Llevar a cabo la síntesis del compuesto $BiOCu_{1-x}S$ por medio de dos rutas, utilizando diferentes estados de oxidación de cobre.
- Comparar las propiedades magnéticas del sistema $BiOCu_{1-x}S$ en función de las rutas de síntesis empleadas.

¹A. Ubaldini, E. Giannini, C. Senatore, D. van der Marel *BiOCuS: A new superconducting compound with oxypnictide-related structure*, Physica (2010) C 470 S356–S357.

²Anand Pal, H. Kishan, V.P.S. Awana *Synthesis and Structural Details of $BiOCu_{1-x}S$ Possible New Entrant in a Series of Exotic Superconductors?* J Supercond Nov Magn (2010) 23 301–304

³Kamihara Y., et al. *Communication Iron-Based Layered Superconductor $La[O_{1-x}F_x]FeAs$ ($x = 0.05 - 0.12$) with $T_c = 26K$* J. Am. Chem. Soc. (2008) Vol. 130, No. 11, 3297.

Índice general

Agradecimientos	3
Resumen	7
Abstract	8
Objetivos	9
1. Introducción	19
1.1. Magnetización y campos magnéticos	19
1.2. Superconductividad	20
1.2.1. Teoría de London	22
1.2.2. Teoría de Ginzburg-Landau	24
1.2.3. Teoría BCS	26
1.3. Ferromagnetismo	29
1.4. Coexistencia entre superconductividad y ferromagnetismo	31
1.5. Superconductividad en Pnictidos	32
1.5.1. Estructura electrónica del BiOCuS	34
2. Estructura cristalográfica de pnictidos	38
2.1. Síntesis	38
2.1.1. Procedimiento experimental para la síntesis	40
2.1.2. Dopaje electrónico	42
2.2. Difracción de Rayos x	44
2.2.1. Resultado de la difracción de rayos x de polvos	46

2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectrometría de Energía de Dispersión (EDS)	48
2.3.1. Experimental	49
3. Caracterización Magnética	52
3.1. Magnetización en función del campo aplicado	53
3.1.1. Campo coercitivo	55
3.2. Magnetización en función de la temperatura	63
3.2.1. Magnetización DC	63
3.2.2. Magnetización AC	68
4. Conclusiones	75
A. Celda unitarias del BiOCuS	77
B. Resultados de microscopia electrónica de barrido (SEM)	80
B.1. Modo de electrones retrodispersados (BSE) muestra empastillada . . .	80
B.2. Modo de electrones retrodispersados (BSE) muestra en grano	84
C. Resultados de espectroscopia de energía dispersiva de rayos x(EDS)	89

Índice de figuras

1.1. Efecto Meissner	21
1.2. Interacción de electrones	27
1.3. Condensación de par de Cooper en la superficie de Fermi	27
1.4. Orientación de momentos magnéticos en una red cúbica simple, centrada en el cuerpo y centrada en las caras	29
1.5. Magnetización en función de la temperatura de un ferromagneto	30
2.1. Contacto entre partículas	40
2.2. Difracción de Bragg	45
2.3. Patrón de difracción de las muestras	47
3.1. M vs H de Bi_2O_3 puro	53
3.2. M vs H de $BiOCuS$ puro	55
3.3. M vs T de $BiOCuS$ puro	56
3.4. M vs H muestra R1 $x = 0.15$ $2K \leq T \leq 325K$	57
3.5. Campo coercitivo en función de la temperatura de muestra R1 $x = 0.15$	58
3.6. Campo coercitivo en función de la temperatura de una muestra de películas delgadas de Fe/Ag, experimental y teórico	60
3.7. Ajuste de modelos del campo coercitivo a los datos experimentales para la muestra R1 $x = 0.15$	60
3.8. M vs H muestra R2 $x = 0.15$ $2K \leq T \leq 100K$	61
3.9. Campo coercitivo en función de la temperatura de muestra R2 $x = 0.15$	62
3.10. Ajuste de modelos del campo coercitivo a los datos experimentales para la muestra R2 $x = 0.15$	62

3.11. Comparación del campo coercitivo contra la temperatura de las muestras R1 $x = 0.15$ y R2 $x = 0.15$	63
3.12. Susceptibilidad DC en función de la temperatura de diversas muestras de la serie R1, $2 \leq T \leq 10$	65
3.13. Susceptibilidad DC en función de la temperatura de la muestra R2 $x = 0.15$ a varios campos, subiendo previamente la temperatura	66
3.14. Susceptibilidad DC en función de la temperatura de la muestra R2 $x = 0.15$ a varios campos, subiendo previamente la temperatura, $2K \leq T \leq 20K$	67
3.15. Susceptibilidad AC en función de la temperatura de diversas muestras de la serie R1 y R2 $1 \leq T \leq 300$	70
3.16. Susceptibilidad AC en función de la temperatura de diversas muestras de la serie R1 y R2. $2 \leq T \leq 10$	71
A.1. Celda unitaria del BiOCuS en la dirección 001	77
A.2. Celda unitaria del BiOCuS en la dirección 111	78
A.3. Celda unitaria del BiOCuS en la dirección 010	78
A.4. Múltiples celdas unitarias en la dirección 010 del BiOCuS	79
B.1. Micrografía de SEM, modo BSE de la muestra R1 $x = 0$	81
B.2. Micrografía de SEM, modo BSE de la muestra R1 $x = 0.05$	81
B.3. Micrografía de SEM, modo BSE de la muestra R1 $x = 0.1$	82
B.4. Micrografía de SEM, modo BSE de la muestra R1 $x = 0.15$	82
B.5. Micrografía de SEM, modo BSE de la muestra R2 $x = 0.05$	83
B.6. Micrografía de SEM, modo BSE de la muestra R2 $x = 0.1$	83
B.7. Micrografía de SEM, modo BSE de la muestra R2 $x = 0.15$	84
B.8. Micrografía de SEM, modo BSE de la muestra R1 $x = 0$	85
B.9. Micrografía de SEM, modo BSE de la muestra R1 $x = 0.05$	85
B.10. Micrografía de SEM, modo BSE de la muestra R1 $x = 0.1$	86
B.11. Micrografía de SEM, modo BSE de la muestra R1 $x = 0.15$	86
B.12. Micrografía de SEM, modo BSE de la muestra R2 $x = 0.05$	87
B.13. Micrografía de SEM, modo BSE de la muestra R2 $x = 0.1$	87
B.14. Micrografía de SEM, modo BSE de la muestra R2 $x = 0.15$	88

C.1. Espectro de energía dispersiva de rayos x de la muestra R1 $x = 0$. . .	90
C.2. Espectro de energía dispersiva de rayos x de la muestra R1 $x = 0.1$ zona oscura	90
C.3. Espectro de energía dispersiva de rayos x de la muestra R1 $x = 0.1$ zona clara	91
C.4. Espectro de energía dispersiva de rayos x de la muestra R1 $x = 0.15$ zona oscura	91
C.5. Espectro de energía dispersiva de rayos x de la muestra R2x $= 0.15$ zona oscura	92

Índice de tablas

2.1. Tipo de reacciones heterogéneas en estado sólido	39
2.2. Notación utilizada para los productos de la síntesis.	41
2.3. Semirreacciones y balance electrónico de la reacción 1	43
2.4. Semirreacciones y balance electrónico de la reacción 2	43

Capítulo 1

Introducción

1.1. Magnetización y campos magnéticos

Un sólido magnético consiste en un gran número de átomos con un momento magnético. La magnetización \vec{M} está definida como el momento magnético por unidad de volumen. Usualmente esta cantidad vectorial es considerada en una “aproximación continua”, con esto nos referimos a una escala lo suficientemente grande para no poder apreciar el efecto discreto debido a los momentos magnéticos individuales de los átomos [6].

En el vacío no existe magnetización. El campo magnético puede ser descrito por los vectores de campo \vec{B} y \vec{H} que se encuentran relacionados en el vacío por la ecuación 1.1.

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \tag{1.1}$$

Donde $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{Hm}^{-1}$ es la permeabilidad del vacío. Los dos campos magnéticos \vec{B} y \vec{H} son únicamente versiones escaladas de la misma magnitud. Históricamente fue conocido primero \vec{H} por lo que se le asignó el nombre de campo magnético, posteriormente se conoció \vec{B} y se le conoce como inducción magnética o densidad de flujo magnético.

En un sólido magnético la relación entre \vec{B} y \vec{H} es más complicada y los dos vectores de campo pueden ser diferentes en magnitud y dirección. La forma general de la

relación de los vectores está dado por la ecuación 1.2

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (1.2)$$

En un caso especial \vec{M} está linealmente relacionado con el campo magnético \vec{H} , y el sólido es llamado un material lineal y se puede escribir la ecuación 1.3.

$$\vec{M} = \chi\vec{H} \quad (1.3)$$

Donde χ es una cantidad adimensional llamada susceptibilidad magnética. En caso especial existe aún una relación lineal entre \vec{B} y \vec{H} representada por ec. 1.4

$$\vec{B} = \mu_0(1 + \chi)\vec{H} = \mu_0\mu_r\vec{H} \quad (1.4)$$

donde $\mu_r = 1 + \chi$ es la permeabilidad relativa del material.

Considere una región en el vacío con un campo magnético aplicado dado por los campos \vec{B}_a y \vec{H}_a , conectados por $\vec{B}_a = \mu_0\vec{H}_a$. ahora insertemos un sólido magnético en ese espacio, los campos magnéticos dentro del sólido, dados por \vec{B}_i y \vec{H}_i pueden ser muy diferentes de \vec{B}_a y \vec{H}_a . Y se encuentran relacionados por la ecuación

$$\vec{H}_i = \vec{H}_a - N\vec{M} \quad (1.5)$$

donde N es el factor de desmagnetización apropiado. Si la muestra es esférica este valor corresponde a $\frac{1}{3}$.

1.2. Superconductividad

El fenómeno de la superconductividad se caracteriza por dos propiedades, **resistencia eléctrica nula** y diamagnetismo perfecto que se conoce como **efecto Meissner**. Ambas propiedades se presentan en algunos materiales por debajo de una cierta temperatura, la cual se conoce como temperatura crítica, arriba de esa temperatura es un material normal.

El físico holandés Heike Kamerlingh Onnes obtuvo por primera vez en la historia helio líquido en 1908. Posteriormente el fenómeno de la resistencia eléctrica igual

a cero fue descubierto por él en el año 1911, debido al logro de la producción de helio líquido y sus investigaciones de la materia a bajas temperaturas obtuvo el premio nobel de física en 1913. No fue sino hasta el año de 1933 que Walter Meissner y Robert Ochsenfeld encontraron que el campo magnético se anula completamente en el interior del material superconductor y que las líneas de campo magnético son expulsadas del interior del material, por lo que éste se comporta como un material diamagnético perfecto, esto significa que su valor de susceptibilidad magnética es $\chi = -1$ (en el sistema CGS).

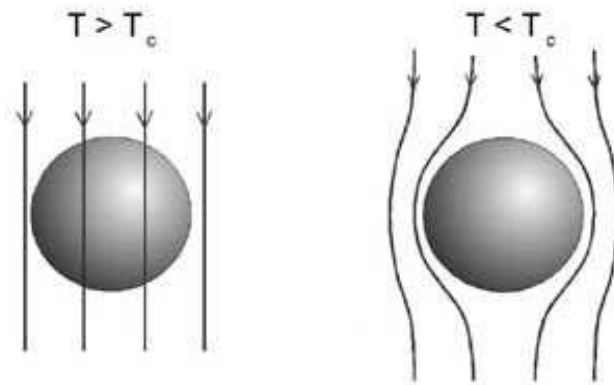


Figura 1.1: Las líneas de campo magnético penetran en el material cuando se encuentra a $T > T_c$ y posteriormente son expulsadas cuando $T < T_c$, en un superconductor tipo I

Las aplicaciones tecnológicas que tienen estos materiales son motivo del estudio y el intento de la comprensión en diversos laboratorios alrededor del mundo.

Los superconductores pueden ser clasificados en tipo I y en tipo II, todos los superconductores tipo I son elementos, a excepción del $YbSb_2$ muy recientemente descubierto (22 de febrero 2012) por Liang[2]. Mientras que los superconductores tipo II son aleaciones. Sin embargo la principal diferencia radica en el comportamiento magnético.

En los **superconductores tipo I**, existe un campo magnético H_c , si sucede que el $H_{apl} \geq H_c$, el material se convierte en un material normal.

Por otro lado en los **superconductores tipo II** el campo magnético es totalmen-

te excluido del material cuando el campo es menor al H_{c1} , mientras que cuando el campo se encuentra entre un campo H_{c1} y un campo H_{c2} el campo es expulsado solo parcialmente, y el material se convierte en un material normal si es aplicado un campo externo mayor o igual que un H_{c2} .

La dependencia del H_c con la temperatura $H_c(T)$ puede ser a menudo descrita por la expresión 1.6, la cual es conocida como la ley de Tuyn.[4, 5]

$$H_c(T) = H_c \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (1.6)$$

1.2.1. Teoría de London

En 1935, los hermanos London sugirieron una teoría para describir el efecto Meissner y la supercorriente dentro de un superconductor. Consideremos que la densidad de corriente \vec{J} es la suma de la corriente de los electrones superconductores y los electrones en estado normal (ecuación 1.7).

$$\vec{J} = \vec{J}_S + \vec{J}_N \quad (1.7)$$

y estas densidades de corriente dependen de las ecuaciones 1.9 y 1.8.

$$\vec{J}_S = -en_S \vec{v}_S \quad (1.8)$$

$$\vec{J}_N = -en_N \vec{v}_N \quad (1.9)$$

Donde n_S y n_N son la cantidad de electrones por unidad de volumen que se encuentran en estado superconductor y en estado normal, respectivamente.

La ley de Ohm es sólo válida para los electrones en estado normal.

Recordemos que

$$\vec{E} = -\frac{F}{e}$$

y además

$$\vec{F} = m \frac{d\vec{v}}{dt}$$

por lo que tenemos la ecuación 1.10 para el caso de los superelectrones.

$$e\vec{E} = m \frac{d\vec{v}_s}{dt} \quad (1.10)$$

usando la ecuación 1.8 y 1.10 resulta la ecuación 1.11.

$$\frac{d\vec{J}_s}{dt} = \frac{e^2 n_s}{m} \vec{E} \quad (1.11)$$

despejando se ve que el campo eléctrico viene dado por la ecuación 1.12, que se conoce como la primera ecuación de London.

$$\vec{E} = \mu_0 \lambda_L^2 \frac{d\vec{J}}{dt} \quad (1.12)$$

donde λ_L es la longitud de penetración de London (diferente a la longitud de penetración de la teoría de Ginzburg-Landau) que se describe en la ecuación 1.13.

$$\lambda_L = \left(\frac{m}{\mu_0 n_s e^2} \right)^{1/2} \quad (1.13)$$

La segunda ecuación de London, se relaciona con la expulsión del campo. Se deduce a partir de las ecuaciones de Maxwell.

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{4\pi}{c} \vec{J}, \quad \nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad \nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{d\vec{B}}{dt}$$

asumiendo que $\vec{B} = \vec{H}$ obtenemos la ecuación 1.14

$$\nabla^2 \vec{B} = -\frac{4\pi}{c} \nabla \times \vec{J} \quad (1.14)$$

derivando con respecto al tiempo y utilizando la primera ecuación de London (ecuación 1.12) obtenemos la ecuación 1.15

$$\nabla^2 \frac{d\vec{B}}{dt} = -\frac{4\pi}{c} \nabla \times \frac{d\vec{J}_s}{dt} = -\frac{c}{\lambda_L^2} \nabla \times \vec{E} = \frac{1}{\lambda_L^2} \frac{d\vec{B}}{dt} \quad (1.15)$$

y entonces obtenemos la ecuación 1.16

$$\nabla^2 \frac{d\vec{B}}{dt} = \frac{1}{\lambda_L^2} \frac{d\vec{B}}{dt} \quad (1.16)$$

Si consideramos una situación independiente del tiempo 1.17.

$$\nabla^2 \vec{B} = \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B} \quad (1.17)$$

la solución de la ecuación diferencial 1.17, nos indica que \vec{B} cae exponencialmente según la ecuación

$$\vec{B} = \vec{B}_0 e^{-\frac{r}{\lambda_L}} \quad (1.18)$$

1.2.2. Teoría de Ginzburg-Landau

La teoría Ginzburg-Landau es una de las principales teorías que explican el fenómeno de la superconductividad en superconductores tipo II, desde el punto de vista macroscópico. Fue desarrollada por Vitaly Ginzburg y Lev Landau en 1950.

Las condiciones que plantea la **teoría de Ginzburg-Landau** se refieren a la pseudofunción de onda, con la que se explica el supercondensado $\Psi(\vec{r})$, que en general es compleja y más que ser una función de onda mecanocuántica es una función de onda macroscópica, conocida como función de onda de Ginzburg-Landau, o bien parámetro de orden complejo [3].

También plantea que el valor absoluto de dicha pseudofunción de onda nos da la densidad de pares de Cooper, descrito por la ecuación 1.19.

$$n_s = |\Psi(\vec{r})|^2 \quad (1.19)$$

Después de la teoría BCS (descrita en la sección 1.2.3), gracias a Gor'kov se supo que $m^* = 2m$, $e^* = 2e$ y $n_s^* = \frac{1}{2}n_s$, en términos de los valores m , e y n_s de electrones libres, pues con estas relaciones se logró hacer coincidir ambas teorías. Algunas de las consecuencias importantes de estas consideraciones son:

La **longitud de coherencia de Ginzburg-Landau** ξ , la cual nos indica la magnitud de las fluctuaciones termodinámicas en la fase superconductor, ecuación 1.20.

$$\xi^2 = \frac{\hbar^2}{2m^*|a|} \quad (1.20)$$

en la que se considera que a depende linealmente de la temperatura debajo de la T_c pero cerca de ella, a es positiva, pero por debajo de la T_c es negativa. a cambia según la ecuación 1.21.

$$a \approx a_o \left(\frac{T}{T_c} - 1 \right) \quad (1.21)$$

Y también la **longitud de penetración de Ginzburg-Landau** λ_{GL} (diferente al de London) que es la profundidad hasta la que llega a penetrar un campo magnético en una muestra en fase superconductor, que se puede calcular con la expresión 1.22.

$$\lambda^2 = \frac{m^*}{\mu_0 e^{*2} \psi_0^2} \quad (1.22)$$

Un campo magnético paralelo $\vec{B}(x)$ y una densidad de corriente $\vec{J}(x)$ decaen exponencialmente con la distancia x dentro de la superficie de un superconductor de acuerdo a las expresiones 1.23 y 1.24.

$$\vec{B}(x) = B_o \exp^{-x/\lambda_{GL}} \quad (1.23)$$

$$\vec{J}(x) = J_c \exp^{-x/\lambda_{GL}} \quad (1.24)$$

Podemos relacionar λ_{GL} y ξ para obtener lo que se conoce como parámetro de Ginzburg-Landau, ecuación 1.25. El cual sirve para distinguir entre los superconductores tipo I y los superconductores tipo II.

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} \quad (1.25)$$

Si $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$ entonces la energía superficial del superconductor es positiva y se trata de un superconductor de tipo I. Si $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$ entonces la energía superficial del superconductor es negativa y se trata de un superconductor de tipo II.

1.2.3. Teoría BCS

Otra de las teorías de gran importancia es la **teoría BCS** que es nombrada así por las iniciales de quienes la idearon: John Bardeen, Leon Cooper y John Robert Schrieffer, fue propuesta en 1957 [6]. Esta teoría trata de explicar la superconductividad desde el punto de vista microscópico. Sin embargo, gran parte de los superconductores siguen sin contar con una explicación satisfactoria, pero en general se adapta bien para explicar los superconductores de tipo I

La teoría BCS se basa en el hecho de que los portadores de carga no son electrones sino parejas de electrones, conocidas como **pares de Cooper** [7]. Los electrones habitualmente se repelen debido a que tienen igual carga. Sin embargo, en un superconductor, los electrones, al tener carga negativa, ejercen una atracción sobre los núcleos que se encuentran en su cercanía. Estos núcleos al ser mucho más pesados que los electrones, tienen una inercia mucho mayor. Por lo cual, mientras que un electrón pasa cerca de un conjunto de núcleos, estos núcleos no vuelven inmediatamente a su posición de equilibrio inicial. De forma que resulta en un exceso de cargas positivas en el lugar por el que el electrón ha pasado. Un segundo electrón sentirá pues una fuerza atractiva resultado de este exceso de cargas positivas.

En esta teoría se considera que los electrones interactúan entre sí mediante **fonones** que son cuantos de vibración.

La distorsión de la red por el primer electrón con vector de onda \vec{k}_1 , corresponde a la emisión (ecuación 1.26) de un fonón virtual con vector de onda \vec{q} .

$$\vec{k}_1 \longrightarrow \vec{k}'_1 + \vec{q} \quad (1.26)$$

en el que

$$\vec{k}' = \vec{k}_1 - \vec{q}$$

El segundo electrón con vector de onda k_2 absorbe el fonón virtual y es dispersado a $\vec{k}'_2 = \vec{k}_2 - \vec{q}$ (véase la figura 1.2). El momento total ($\hbar k$) se conserva y se puede expresar en términos de los vectores de onda para todo el proceso según la ecuación 1.27

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 \longrightarrow \vec{k}'_1 + \vec{k}'_2 \quad (1.27)$$

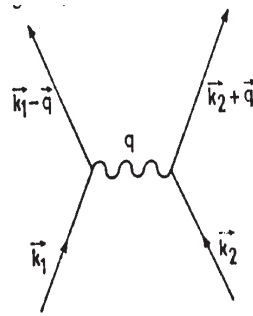


Figura 1.2: *Interacción indirecta electrón electrón a través de fonones, en un intercambio virtual.*

En estos electrones ocurre una disminución de la energía cerca de la energía de Fermi, E_F en una zona que tiene de ancho el doble de la energía de Debye (figura 1.3).

Es energéticamente favorable que $\vec{k}_1 = -\vec{k}_2$ y los espines intrínsecos s de los dos

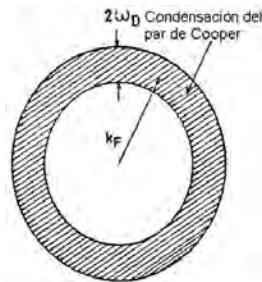


Figura 1.3: *Condensación de par de Cooper en la superficie de Fermi.*

electrones sean opuestos, por lo que el estado superconductor BCS es un estado con espín total $S = 0$. Cada electrón con vector de onda \vec{k} y espín $s \uparrow$ se aparea con un electrón de vector de onda $-\vec{k}$ y espín $-s \downarrow$ en un par de Cooper, la representación común es $(\vec{k} \uparrow, -\vec{k} \downarrow)$.

Algunas de las predicciones que la teoría BCS son principalmente para superconductores homogéneos, isotrópicos y mediados por fonones. Mencionaremos algunas de las predicciones más importantes. El efecto isotópico implica que para un elemento particular de temperatura la transición T_c depende de la masa M del isótopo según

la ecuación 1.28.

$$M^\alpha T_c = \text{const} \quad (1.28)$$

De la teoría BCS, se sabe que $\alpha \approx 1/2$, y se ha observado en algunos elementos superconductores pero no en todos.

Un superconductor tiene una brecha energética $E_g = 2\Delta(k)$, la cual se asume que es independiente de k , Los estados de electrones apareados están colocados debajo de la brecha, mientras que los electrones normales (desapareados) están sobre la brecha. Y se asume que la energía en el estado normal y superconductor se puede describir según la ecuación 1.29.

$$E(\xi) = \begin{cases} \xi & \text{(estado normal)} \\ (\xi^2 + \Delta^2)^{1/2} & \text{(estado superconductor)} \end{cases} \quad (1.29)$$

donde ξ (ecuación 1.30) es la energía en ausencia de un gap, relativo a un potencial químico μ

$$\xi = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \quad (1.30)$$

La densidad de estados $D(E)$ viene dada por la ecuación 1.31 (con $E=0$ en el centro de la brecha)

$$D_s(E) = \begin{cases} \frac{D_n(0)E}{(E^2 - \Delta^2)^{1/2}}, & E > \Delta \\ 0 & -\Delta < E < \Delta \\ -\frac{D_n(0)E}{(E^2 - \Delta^2)^{1/2}} & E < -\Delta \end{cases} \quad (1.31)$$

en la que se considera que la densidad de estados de los electrones normales $D_n(E)$, es una constante $D_n(0)$ en las vecindades de la brecha. Debajo de la T_c la teoría BCS predice que el calor específico $C_s(T)$ depende exponencialmente del inverso de la temperatura (ecuación)1.32.

$$C_s(T) = a \exp\left(\frac{-\Delta}{k_B T}\right) \quad (1.32)$$

en la que $\Delta = 1.76k_B T_c$ y a es una constante.

1.3. Ferromagnetismo

En los átomos aislados o iones, el momento angular orbital \vec{L} y del espín \vec{S} de los electrones en capas incompletas da lugar al momento magnético $-g_J\mu_B\vec{J}$, donde \vec{J} es el momento angular total. Cuando las interacciones entre momentos magnéticos (llamados en mecánica cuántica, interacción de intercambio) son lo suficientemente fuertes en la escala de energía térmica, los momentos de los átomos vecino pueden mutuamente alinearse en una dirección. Esto ocurre en contraste con los paramagnetos, la orientación de cada espín es aleatoria y no se observa una correlación en la orientación de los momentos magnéticos, por lo que la función de la correlación de espín decae rápidamente con la distancia. En los materiales paramagnéticos, los momentos atómicos magnéticos se vuelven parcialmente ordenados al aplicar un campo magnético externo. La mayoría de los elementos en su estado cristalino, presentan este comportamiento, sin embargo, ciertos metales 3d, lantánidos, actínidos y sus compuestos, presentan un ordenamiento espontáneo de sus momentos magnéticos atómicos en cierta temperatura. Cuando la orientación presenta una correlación de largo alcance, se dice que esa estructura es magnéticamente ordenada [12]. Basado en la orientación relativa de los momentos, estos materiales se denominan ferromagnéticos, antiferromagnéticos y ferrimagnéticos, de los cuales se derivan variaciones con nuevos nombres [8]. Se dice que un material es ferromagnético cuando los momentos magnéticos atómicos son iguales en magnitud y están todos alineados en una dirección por las interacciones entre ellos (véase figura 1.4).

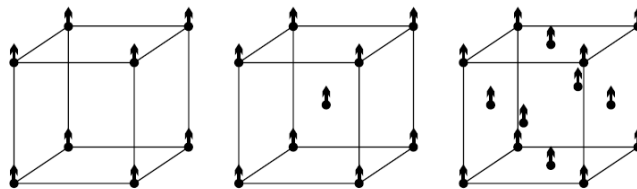


Figura 1.4: Orientación de momentos magnéticos en una red cúbica simple, centrada en el cuerpo y centrada en las caras

Por encima de cierta temperatura crítica T_C , llamada *temperatura de Curie* el ordenamiento de los momentos es completamente destruido [10].

Se puede apreciar una curva de $M(H)$ de un ferromagneto en la figura 1.5. La clave de este tipo de figuras es que es *no lineal* y el comportamiento es *no reversible*, a este tipo de comportamiento se le conoce como histéresis. En la figura

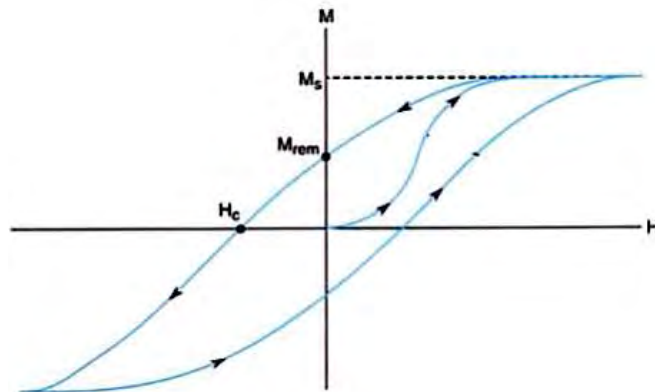


Figura 1.5: *Magnetización en función de la temperatura de un ferromagneto. Se señalan H_c con el campo coercitivo, M_s la magnetización de saturación y M_{rem} como la magnetización remanente*

1.5 se puede observar que cuando la magnetización aumenta, gradualmente encuentra un valor máximo conocido como magnetización de saturación, la cual es denotada como M_s , en esta propiedad no importa la historia en la que el material ha estado. El valor de la magnetización cuando el campo es cero, al regresar el campo, es llamado, magnetización remanente, denotado con M_{rem} (observe la figura 1.5 para aclarar estos puntos). Mientras que la magnetización de saturación es una propiedad intrínseca de un compuesto, la magnetización remanente depende de la forma en que el material ha sido sintetizado y tratado. Los materiales con una magnetización remanente grande son llamados duros, y aquellos cuya magnetización remanente es pequeña son llamados ferromagnetos suaves [1].

La magnetización de un ferromagneto no regresa a cero únicamente reduciendo el campo, para ello es necesario aplicar un campo en dirección opuesta. El campo magnético requerido para que la magnetización sea cero, es llamado campo coercitivo, que se suele denotar con H_C (C mayúscula), pero que denotaremos en este texto como H_{coer} para no confundirlo con el campo crítico H_c de un superconductor. El campo coercitivo no es una propiedad intrínseca y el valor de H_{coer} tiene una dependencia

adicional con el cambio del campo magnético $\frac{dH}{dt}$.

1.4. Coexistencia entre superconductividad y ferromagnetismo

El estudio de los superconductores magnéticos tuvo un gran impulso a partir del descubrimiento de superconductividad en compuestos ternarios actínidos. (e.g. $ErRh_4B_4$, $HoMo_6S_8$). Las observaciones experimentales sugieren la posibilidad de que estos materiales presenten un tipo de mecanismo de acoplamiento diferente al convencional mecanismo de inducido por fonon [12].

Experimentos realizados por Matthias, Suhl y Corenzwit en 1958 [14] mostraron que las impurezas magnéticas no favorecen la superconductividad. En 1982, Fischer y Maple, sustituyeron iones magnéticos en superconductores para estudiar sus efectos en el estado superconductor. Sin embargo con este método, la coexistencia entre superconductividad y ordenamientos magnéticos de largo alcance no fueron posibles debido a las siguientes razones:

- La superconductividad fue destruida en la mayoría de los casos por pequeñas cantidades de impurezas (aproximadamente 1 %) magnéticas.
- Incluso, cuando la superconductividad persiste, el ordenamiento magnético de largo alcance no se presenta debido a la inhomogeneidad en la distribución espacial de las impurezas magnéticas.

Después de la teoría de la superconductividad propuesta por Bardeen, Shrieffer y Cooper [6] se hizo claro que el estado superconductor puede ser destruido por un mecanismo de intercambio. La interacción de intercambio en un estado ferromagnético tiende a alinear los espines de los pares de Cooper en la misma dirección, evitando la superconductividad [15]. Esto es el llamado efecto paramagnético de Pauli [13], el cual está relacionado con la energía de Zeeman de los espines de los electrones, en el que el campo magnético favorece la orientación de los espines de los electrones en la dirección del campo aplicado. El par de Cooper está formado con dos electrones de espín opuesto, y cuando la ganancia de energía debida a la reorientación del espín

$(\mu_B H)$ se hace comparable con la energía de amarre del par superconductor (que es del orden de la $\sim k_B T_c$) el par superconductor es destruido.

Debido a que los electrones que conforman el par de Cooper tienen espín opuesto, interactúan con el momento magnético μ de los átomos o con un campo magnético aplicado H de dos formas:

- via interacción Zeeman de H o el campo generado por μ con el espín S de un electrón de conducción.
- via la interacción electromagnética del vector potencial asociado con H o μ , con el momento k del electrón de conducción.

Con estas interacciones aumenta la energía de uno de los electrones del par de Cooper, mientras que disminuye la del otro, provocando el rompimiento del par de Cooper.

Abrikosov ha estimado [16] el límite paramagnético de la existencia de un par de Cooper mediante la ecuación 1.33.

$$H_p \approx 1.24 T_c / \mu_B \quad (1.33)$$

La influencia de las impurezas magnéticas en la superconductividad fue descrita por las teorías de Abrikosov-Gorkov.

En los superconductores ferromagnéticos, la situación es diferente. La inducción magnética interna no excede campo crítico dos (H_{c2}) en los superconductores de tipo II y por lo tanto no destruye la superconductividad.

1.5. Superconductividad en Pnictidos

Para describir la introducción de impurezas en un sólido con el fin de modificar su comportamiento, en el presente texto se utilizará la palabra *dopaje* que proviene del inglés “to dope”, actualmente su uso en el español se encuentra aceptado por la real academia de la lengua española. Para hablar de la ausencia de un átomo se usará la palabra *vacancia* que proviene del latín *vacantia*, que se refiere al sustantivo que expresa que un sitio está sin ocupar. Al describir la falta de electrones se utilizará la

expresión *huecos electrónicos*.

El descubrimiento reciente de superconductividad en compuestos a base de hierro y arsénico por parte del grupo de Hideo Hosono[17] ha abierto un especial interés en la comunidad científica en este tipo de superconductores, pues prometen lograr una mejor comprensión de la superconductividad de altas temperaturas, ya que los oxypnictidos (compuestos a base de oxígeno y de elementos de la familia del nitrógeno, véase el capítulo 2) presentan importantes diferencias con los superconductores de alta temperatura a base de cobre. Al igual que los cupratos, los superconductores a base FeAs son antiferromagnéticos a un nivel bajo de dopaje $T > T_c$ y el incremento del dopaje destruye el antiferromagnetismo (AF) dando lugar a la superconductividad.

Aunque el compuesto sin dopaje de los cupratos es un antiferromagneto, es de un tipo especial que es denominado aislante de Mott [18], en los cuales la teoría de bandas predice que el material debe conducir, sin embargo, experimentalmente no lo hacen debido a que los portadores de carga están localizados, a causa de una gran repulsión coulombica U entre los electrones. En contraste con LaOFeAs que es un antiferromagneto de “onda de densidad de espín” (SDW por sus siglas en inglés Spin Density Wave) en el que los electrones están más deslocalizados. Mientras que en un aislante de Mott, el AF sucede a causa de que los espines pueden bajar su energía si se encuentran antiparalelos a sus vecinos, en un SDW el AF es un efecto colectivo que emerge de una inestabilidad paramagnética en la superficie de Fermi. Estudios recientes [19] muestran que también existe una repulsión coulombica U apreciable en los materiales FeAs, comparable con los cupratos, aunque se predice que U debería ser pequeño [20]. La razón posible es que los cupratos están en dos dimensiones, y los electrones de baja energía residen en una banda única formada por la hibridación de los orbitales $3dx^2 - y^2$ del cobre con los $2p$ del oxígeno. El resultado neto es que U efectiva es ligeramente menor que la esperada en los electrones localizados en orbitales d del Cu. En contraste, los 5 orbitales $3d$ del Fe contribuyen a la estructura electrónica en la vecindad del nivel de Fermi en los materiales FeAs. Esta mezcla de orbitales, de los orbitales d del Fe con los p del As, reducen fuertemente la U efectiva en comparación con la de los cupratos [18].

Además, el cobre se encuentra en un sitio de simetría que exhibe una coordinación

planar, mientras que el hierro tiene una **coordinación tetraédrica** en los materiales FeAs.

1.5.1. Estructura electrónica del BiOCuS

En el BiOCuS, el Bi^{3+} (116 pm de radio para coordinación 8) ocupa la posición equivalente al La^{3+} (117 pm) del REFeAsO [15], (en el que RE se refiera a tierras raras por el término en inglés rare earths) sin embargo, la configuración de el Bi^{3+} ($[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^0$) es considerablemente diferente de la configuración electrónica el La^{3+} ($[Xe]4f^05d^06s^0$). Debido a la configuración electrónica $6s^2$ del Bi, tiene la posibilidad de ser un conductor tipo p (por huecos electrónicos), en la que los orbitales $6s^2$ forman largos orbitales híbridos que tienen huecos electrónicos provocados por las vacancias de Cu.

Experimentalmente fue comprobado el BiOCuS[15] que tiene un coeficiente Seebeck positivo lo cual indica que es un semiconductor de tipo p. Así mismo se sugiere que las vacancias de cobre generan movilidad de huecos electrónicos, permitiendo la conducción tipo p. La conductividad del BiOCuS decrece linealmente en función de la temperatura en una gráfica de Arrhenius, demostrando que la conducción por huecos está controlada por un proceso activado que tiene una energía de activación de $\sim 100meV$.

Se ha encontrado que la distancia de enlace $Bi - O$ es menor que la distancia $Bi - S$ lo que sugiere que existe un mayor carácter covalente en el enlace $Bi - O$.

Con técnicas como UPS (Ultraviolet photoelectron spectroscopy) y IPES (Inverse photoemission spectroscopy), se ha estimado [15] que la brecha entre las bandas es 0.47eV en el BiOCuS y se ha encontrado que la banda máxima de valencia (VBM, por sus siglas en inglés), está compuesta principalmente por orbitales 3d de cobre y 3p de azufre. Y la mínima banda de conducción (CBM) consiste principalmente en orbitales 6p del bismuto.

Tabla 2.1: Tipo de reacciones heterogéneas en estado sólido

Tipo de reacción	Forma	Ejemplo
Descomposición	$A \longrightarrow B + C$	$3AuCl \longrightarrow AuCl_3 + 2Au$
Síntesis	$A + B \longrightarrow C$	$2AgI + HgI_2 \longrightarrow Ag_2HgI_4$
Substitución	$A + B \longrightarrow C + D$	$Cu + AgCl \longrightarrow CuCl + Ag$
Consecutiva	$A \longrightarrow B \longrightarrow C$	$i) La_2O_3 + 11Al_2O_3 \longrightarrow 2LaAlO_2 + 10Al_2O_3$ $ii) 2LaAlO_3 + 10Al_2O_3 + 10Al_2O_3 \longrightarrow LaAl_{11}O_{18}$

- Proceso de difusión
- Difusión controlada

Estos mecanismos pueden ser clasificados en dos tipos, aquellos que involucran una fase única (homogénea) y los que involucran dos o más fases diferentes (heterogéneas). La clasificación de las reacciones heterogéneas se presentan en la tabla 2.1. En la que, es posible observar que el tipo de reacción llamado "síntesis", es el que engloba la mayoría de las reacciones utilizadas en estado sólido, ya que por lo general se desea obtener un producto puro, pues una vez sintetizado es muy difícil purificar el sólido, por lo que se prefiere utilizar éste método.

Los sólidos son considerados generalmente inertes a temperatura ambiente, a menos que sean calentados, no reaccionan. Sin embargo, los átomos o iones que componen a los sólidos, están en una constante vibración y pueden difundirse de un sitio a otro. Si existen vacancias presentes, ellas son continuamente llenadas y vaciadas, incluso a temperatura ambiente [3].

En los líquidos la reacción sucede en una interacción de molécula a molécula, o también dentro de una estructura molecular. En el caso de una reacción entre un sólido y un líquido, la reacción se lleva a cabo entre la interfase del sólido y las moléculas del líquido. Por otro lado, los sólidos sólo pueden reaccionar en la interfase de otro sólido, por lo que las reacciones en estado sólido, son favorecidas cuando el área de contacto entre la superficie de las partículas solidas, es grande. Esto se logra

con un tamaño de partícula menor, (Figura 2.1) y también ejerciendo presión sobre las partículas con el fin de unir las.

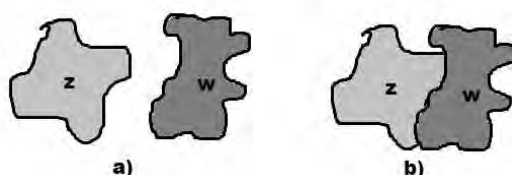


Figura 2.1: Estas formas representan a los compuestos z y w . a) se refiere a la situación en la que no existe contacto entre las fases z y w por lo que no es posible que se lleve a cabo una reacción, sin embargo en la situación b) sí hay contacto entre las fases z y w por lo que puede existir una reacción. Gracias al contacto es posible que los átomos se muevan, dando lugar a la difusión en el bulto y después a alguno de los mecanismos de reacción.

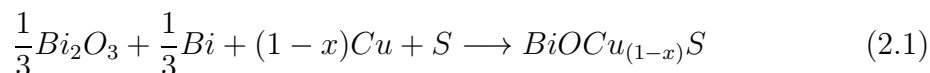
El método de reacción en estado sólido consiste en tomar cantidades estequiométricas de los compuestos, molerlos en un mortero para darle un tamaño de partícula uniforme. Posteriormente utilizar el prensado en seco, que consiste en la compactación uniaxial simultánea y la conformación de un polvo granulado en una prensa [4]. Para ello se utiliza una pastilladora que es un recipiente de acero, el cual posee un embolo y se ejerce presión con una prensa. Luego se retira la pastilla y se calienta en una mufla por el tiempo necesario. Una variante de este método, consiste en introducir la pastilla en un tubo sellado de cuarzo, con vacío ó una atmósfera inerte. Esta variante se utiliza cuando los reactivos o el producto, son sensibles al agua del ambiente, al oxígeno o algún otro componente de la atmósfera. Estos tubos se sellan con un soplete utilizando una mezcla oxígeno-hidrógeno. Una vez sellados se introducen en la mufla.

2.1.1. Procedimiento experimental para la síntesis

En el presente trabajo se sintetizó la serie de compuestos $BiOCu_{(1-x)}S$ con $x = 0.05, 0.1, 0.15$, por dos rutas de síntesis con el fin de obtener un dopaje electrónico diferente en cada uno de los productos. Las reacciones llevadas a cabo fueron las

mostradas en las ecuaciones ecuaciones 2.1 y 2.2:

Reacción 1



Reacción 2

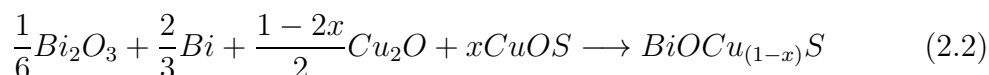


Tabla 2.2: Notación utilizada para los productos de la síntesis.

	x = 0	x = 0.05	x = 0.1	x = 0.15
Reacción 1	R1 x = 0	R1 x = 0.05	R1 x = 0.1	R1 x = 0.15
Reacción 2		R2 x = 0.05	R2 x = 0.1	R2 x = 0.15

Se emplearon reactivos de alta pureza: Bi_2O_3 99.99% Sigma-Aldrich, Bi 99.99% ESPI, Cu_2O 99.99% Sigma-Aldrich, Cu 99.99% ESPI, S 99.99% Sigma-Aldrich. El CuO fue sintetizado de acuerdo a la literatura [1, 2].

La pureza del reactivo fue verificada con DRX (Difracción de rayos x de polvos) y microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas del inglés scanning electron microscopy) en modo BSE (back-scattered electrons). Se utilizó el método de estado sólido descrito anteriormente, pero empleando la variante de tubos de cuarzo sellados en una atmósfera de argón (un gas inerte), pues el bismuto reacciona a bajas temperaturas con el oxígeno dando como resultado impurezas. Además, la presión de vapor del bismuto a la temperatura a la que se llevó a cabo la reacción, es alta, por lo que es inconveniente sellar los tubos a vacío, ya que el vapor del bismuto se queda impregnado en las paredes del tubo, haciendo complicado controlar la estequiometría. Aumentar la presión con una atmósfera inerte, disminuye la evaporación de bismuto a la temperatura de reacción.

Para conocer la presión necesaria para evitar que se forme vapor de bismuto, se utilizó la ecuación 2.3 que fue reportada [10] y discutida [11] para el bismuto en un

intervalo de temperatura entre 603 y 638°

$$\log_{10}p(\text{in mm}) = -\frac{52.239}{T} + 9.03 \quad (2.3)$$

Al sellar los tubos de cuarzo con una presión de argón suficiente para que la presión externa sea superior que la presión de vapor del bismuto a 510° que es la temperatura de síntesis, este problema es resuelto. La presión de argón necesaria, se puede calcular con la ecuación de gases ideales (ec.2.4).

$$PV = nRT \quad (2.4)$$

Las temperaturas y tiempos de calentamiento fueron:

- Rampa 1: 0.05°C/min
- Temperatura 1: 260°C
- Tiempo 1: 2880 min
- Rampa 2: 0.05°C/min
- Temperatura 2: 510°C
- Tiempo 2: 2880 min
- Rampa 3: 0.05°C/min
- Temperatura 3: 30°C

2.1.2. Dopaje electrónico

Analicemos ahora el dopaje electrónico en las reacción R1 (ec. 2.1) y R2 (ec. 2.2), para ello es necesario desglosar la reacción en semirreacciones.

El resultado del balance electrónico de la reacción R1 (tabla 2.3) muestra que existen $\frac{x}{2}$ huecos electrónicos en la serie de compuestos $BiOCu_{(1-x)}S$ provenientes de tal reacción. Sin embargo, no se conoce ninguna reacción que no conserve la neutralidad de las reacciones [7], por lo tanto lo que cambia es la valencia de los cobres.

Tabla 2.3: Semirreacciones y balance electrónico de la reacción 1

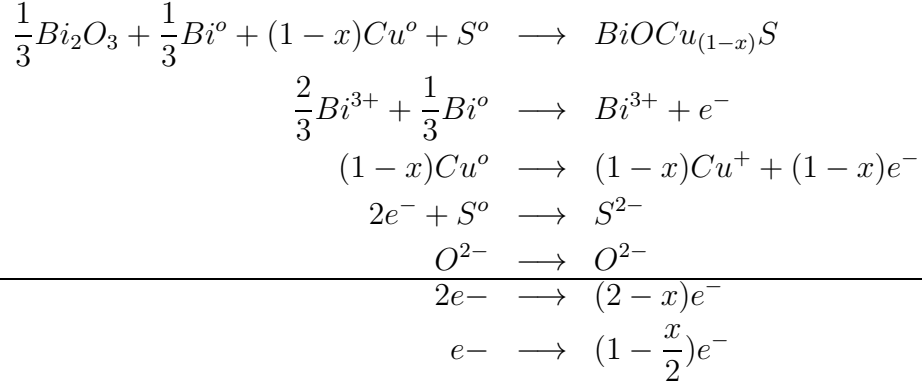
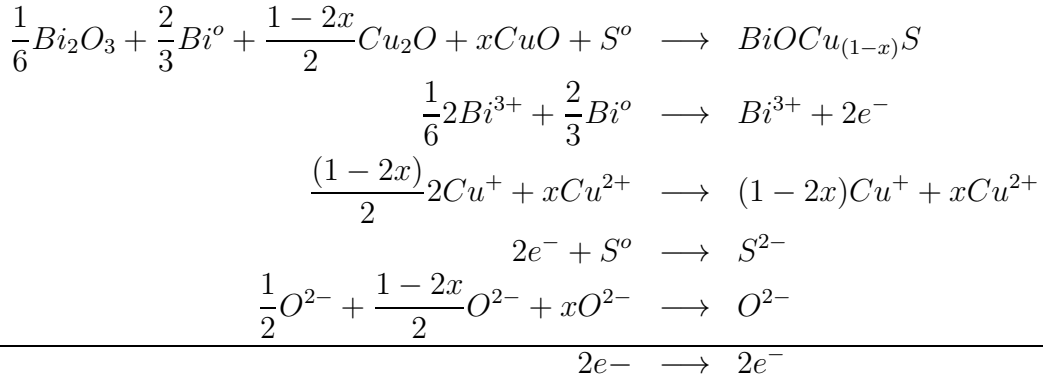


Tabla 2.4: Semirreacciones y balance electrónico de la reacción 2



Como se ve en la figura A.4 existen planos de Cu-S en los cuales se comparte esta deficiencia de carga, situación que se ha aceptado en la literatura [8, 9]. Por otro lado la tabla 2.4 muestra el balance electrónico de la serie de compuestos $BiOCu_{(1-x)}S$ obtenidos por la reacción R2. Es interesante observar que en el caso de la reacción R2 no existen tantos huecos electrónicos en el compuesto, sino sólo vacancias de cobre, como sucede en R1, pues en R2 al disminuir la cantidad de electrones aportados por el Cu^+ , aumenta una cantidad proporcional de electrones aportados por el Cu^{2+} , lo

cual proporciona una neutralidad eléctrica a cualquier valor de x , a diferencia de la serie de compuestos provenientes de la reacción R1. Sin embargo, experimentalmente el sistema presenta impurezas cuando $x \geq 0.2$, debido a que existen demasiadas vacancias de Cu en la red, ya sea por medio de la reacción R1 o la reacción R2. En la tabla correspondiente a la reacción R2 (Tabla 2.4) se presenta que en el compuesto $BiOCu_{(1-x)}S$, existe una combinación de átomos de cobre con diferente valencia, sin embargo, esto es sólo con fines demostrativos del modelo, pues lo que en realidad sucede es que existe una constante transferencia electrónica entre átomos de cobre debido a su cercanía en los planos del cristal. (Fig A.4).

2.2. Difracción de Rayos x

La difracción de rayos x es una herramienta útil para la investigación de la estructura de la materia. Esta técnica fue descubierta por Laue en 1912, cuando se dio cuenta que los cristales difractan rayos x, llegó a la conclusión de que la materia está formada por puntos discretos que tienen una distancia similar a la longitud de onda de la radiación electromagnética correspondiente a los rayos x, pues esta es una de las condiciones necesarias para que exista difracción ya bien conocida en ese entonces. Posteriormente el físico inglés W. H. Bragg y su hijo W. L. Bragg [12], analizaron el experimento de Laue y fueron capaces de expresar en una simple relación matemática (ec.2.5) las condiciones necesarias para la difracción.

$$\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (2.5)$$

En donde λ se refiere a la longitud de onda de los rayos x, d se refiere a la distancia interplanar y θ al ángulo existente entre el plano del material y el haz incidente (Fig. 2.2).

La intensidad de un rayo difractado puede ser descrito por:

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$$

Donde I_{hkl} es la intensidad en los vectores h , k , l y F_{hkl} es llamado el *factor de*

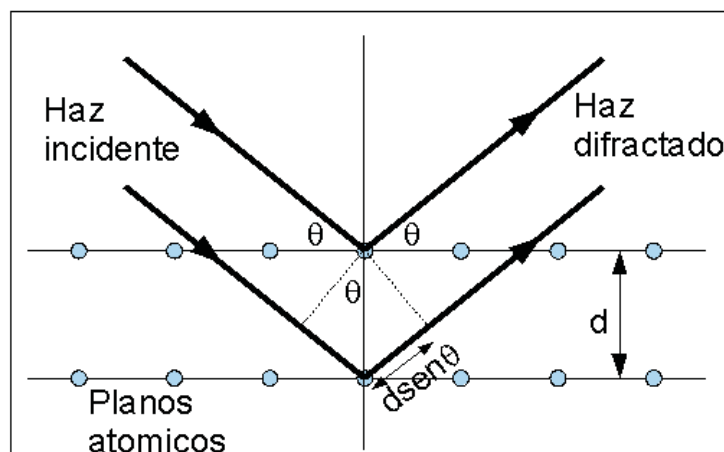


Figura 2.2: Difracción de Bragg.

estructura, que es descrito por la ecuación 2.6.

$$F_{hkl} = \sum_1^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \quad (2.6)$$

F es en general un número complejo, y es expresado por la amplitud y la fase de la onda resultante. Su valor absoluto nos da la amplitud de la onda resultante en términos de la amplitud de la onda dispersada por un único electrón. Como f , es definido como un factor de dispersión atómico, entonces $|F|$ es definido como un promedio de amplitudes[12].

$$F = \frac{\text{amplitud de la onda dispersada por todos los átomos de la celda unitaria}}{\text{amplitud de la onda dispersada por un electrón}}$$

Para calcular el factor de estructura de una red específica, es necesario hacer la suma de todos los átomos de la celda unidad. Como los cristales son descritos frecuentemente con sus índices de Miller, es útil examinar las estructura utilizando estos índices. Ejemplos de esto se pueden revisar en la literatura [13]. Por medio de la ley de Bragg y el factor de estructura, es posible modelar el ángulo en el que el haz de rayos x será difractado y la intensidad, respectivamente, de una muestra en

particular. Con lo que es posible comparar resultados experimentales con cálculos de compuestos esperados.

2.2.1. Resultado de la difracción de rayos x de polvos

Los resultados de las extinciones descritas por el factor de estructura correspondiente a las operaciones de simetría relacionadas a los diferentes grupos espaciales, han sido reportados en las tablas internacionales de cristalografía. En el apartado 3, *determinación de grupos espaciales*, se puede seguir un procedimiento metódico para determinar el grupo espacial [14]. Tal método es empleado cuando no existe previo registro del compuesto en estudio o si se quiere comparar los resultados. Algo que también es útil para corroborar una estructura es asignar los índices de Miller correspondientes a las líneas de los haces difractados [12] al asignar los índices, se le conoce como indexar. A las muestras cuya síntesis es descrita en el apartado 2.1.1, se les realizó difracción de rayos x de polvos en un equipo D8 Bruker con tubo de Cu. Se compararon los resultados con los obtenidos en la base de datos PDF-2 del año 2005, el patrón de difracción [15] de comparación corresponde a la ficha de entrada 00-047-0277. El grupo espacial es P4/nmm (129), en este grupo espacial, los átomos de cobre se encuentran en una posición tetraédrica. Diferentes figuras de la celda unitaria se encuentran en el apéndice

La comparación entre los patrones de difracción de las muestras y el patrón de la base de datos es mostrado en la figura 2.3.

En el patrón de difracción (fig. 2.3) de las diferentes muestras es posible observar que no existen grandes diferencias en cuanto a intensidad ni a posición de las difracciones en 2θ . Sin embargo hay difracciones ausentes en el patrón de referencia que sí existen en los patrones experimentales, tales difracciones son; en la muestra R1 $x = 0.05$ en $2\theta = 17$, y en la muestra R2 $x = 0.15$ las difracciones en $26 \leq 2\theta \leq 30$. Estas difracciones dan indicio de que existe una segunda fase, pero debido a su baja intensidad no fue posible identificar esta fase con rayos x. Para corroborar la calidad del patrón de difracción de referencia, también se simuló un patrón de difracción de rayos x con el software CrystalMaker v.1.3, utilizando el grupo espacial y las posiciones atómicas de los átomos específicos (este software utiliza las ecuaciones 2.5 y 2.6 para simular

el patrón de difracción), y las difracciones existentes en los patrones experimentales en $2\theta = 17$ y $26 \leq 2\theta \leq 30$ no se presentaban tampoco en el patrón calculado.

Debido a la baja intensidad de las difracciones, es posible determinar que existe una baja concentración de la fase contaminante [16], pues la intensidad se relaciona con

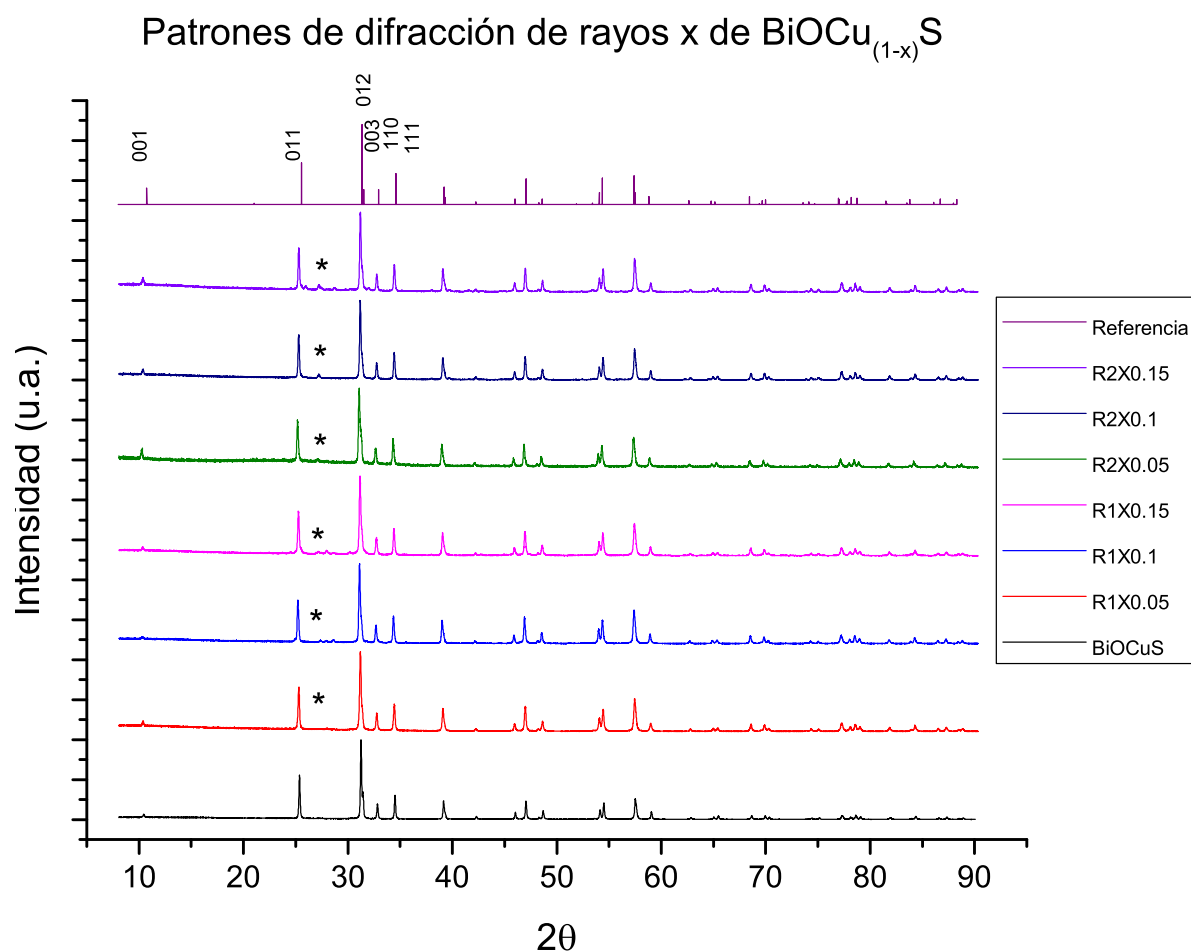


Figura 2.3: Patrón de difracción de las muestras. Las tercias de números indicados sobre cada difracción son los índices de Miller más importantes. La intensidad de cada uno de los patrones de difracción se encuentra normalizada. Los asteriscos representan las difracciones de Bi_2O_3 que se encontraron como impureza después de analizar las muestras por medio de SEM (sección 2.3).

el porcentaje en peso según la ecuación

$$W_p = I_p I_s \frac{W_s}{R_p} \quad (2.7)$$

Donde W_p y W_s de la ecuación 2.7 se refieren al porcentaje en peso de la fase p y la fase s , I_s y I_p son las intensidades las difracciones de las de las fases p y s respectivamente, mientras que R_p es la "proporción de la intensidad de referencia" de p con respecto a s , como lo describe Chung [17].

Fue necesario analizar la muestra para estar seguros de que no existía alguna impureza magnética, para determinar la composición de esta fase se realizaron estudios de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectrometría de Energía de Dispersión (EDS) que es descrito en la sección 2.3. Y junto con estos resultados se pudo comparar que las impurezas se deben a Bi_2O_3 , que está indicado con asteriscos en la figura 2.3

2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectrometría de Energía de Dispersión (EDS)

La Microscopía electrónica de barrido (SEM) tiene dos detectores de imágenes. una para electrones secundarios (SE) y otra para electrones de mayor energía llamada electrones retrodispersados (BSE). El SEM tiene típicamente un resolución en un modo SE de 0.7nm (a 25 kV) y de 2.5 nm en BSE a 5 kV.

Los SE son electrones de baja energía, por lo que son muy sensibles a la superficie. Por otro lado los BSE son electrones de mayor energía y son muy sensibles a la dispersión según el número atómico. De modo que la intensidad de la señal de electrones BSE depende de una combinación del promedio del número atómico y de la densidad del material. Cuando la energía de los electrones es reducida, el volumen de la dispersión se vuelve más localizado cerca de la superficie de la muestra. Los electrones BSE penetran más profundo en la muestra y tienen que recorren una

trayectoria más alejada de la salida después de ser dispersados. Así que una imagen de BSE puede proporcionar un buen detalle de masas a bajos voltajes [18].

Algunos microscopios de SEM tienen adaptado un sistema EDS (Energy-dispersive X-ray). Este sistema se basa en el hecho de que cada elemento tiene un único conjunto de rayos x con longitudes de onda característicos de ese elemento. Para estimular la emisión de los rayos x, los átomos son bombardeados con un haz de electrones de alta energía. El haz excita un electrón de la capa interna y lo saca de la capa mientras crea un hueco. Un electrón de una capa de mayor energía ocupa la posición en el hueco, y la diferencia de energía entre la capa superior e inferior se encuentra relacionada con una longitud de onda específica. La cual es detectada y por lo tanto se logra identificar los tipos de átomos presentes.

2.3.1. Experimental

Se analizaron por medio de Microscopía electrónica de barrido (SEM, del inglés Scanning electron microscopy) en la modalidad de electrones retrodispersados (BSE, del inglés Backscattered Electrons), cada una de las muestras, con el objetivo de encontrar las zonas de diferente densidad electrónica, las cuales corresponden a una fase diferente. Es posible encontrar el fundamento de esta técnica en la literatura [19]. El método de preparación de muestras también [20].

Al analizar con la técnica BSE, se observaron zonas donde existe una sola fase en el material y algunas zonas donde es posible observar dos fases. Para corroborar la composición de la fase $BiOCu_{(1-x)}S$ identificada con rayos x, se midió EDS de la fase mayoritaria y se buscó a detalle en las zonas de diferente densidad electrónica alguna impureza.

Debido a que es imprescindible asegurar que la fase secundaria no sea una fase con un comportamiento superconductor o magnético, las micrografías B.1, B.2, B.3, B.4, B.5, B.6 y B.7, que se presentan en el apéndice B, son de las zonas que presentan dos fases. Por medio de EDS en ninguna muestra se encontró algún elemento diferente a Bi, Cu, O y S. También por medio de EDS se encontró que la única fase secundaria es Bi_2O_3 (apéndice C), siendo estas minoritaria

Bibliografía

- [1] (1992) *ASM Handbook*, USA, ASM international, 3, 752-753
- [2] Hono K. Pickering H. et al. *Oxygen segregation and oxidation on a copper surface*, Surface Science 213 (1989) 90-102
- [3] Ropp R.C.(1993) *Solid state chemistry*, Amsterdam, Elsevier. 133
- [4] Smith W. (1998) *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*,(3a ed), Madrid, Mc Graw-Hill.514
- [5] Bruce R. K.(1994) *Enciclopedia of inorganic chemistry*, England, John Wiley and Sons. 6 3337
- [6] Smart L. E. et al.(2005) *Solid state chemistry an introduction*, 3a ed, CRC. 3337
- [7] Hans C. Ohanian (1989)*Physics: Volume 2* W W Norton and Co 3a ed. 706
- [8] Kittel C. (1995) *Introduction to Solid State Physics* Wiley, 7 ed.
- [9] Ortenzi et al. *Competition between Electron-Phonon coupling and Spin Fluctuations in superconducting hole-doped BiOCuS* 2010 [arXiv:1012.4761v1](https://arxiv.org/abs/1012.4761v1) [cond-mat.supr-con]
- [10] Weber A.H., Kirsch S.J. *The vapor pressure of Liquid bismuth between 603 and 638°* , Physical review, 57, (1940) 1042-1044.
- [11] Fischer K.A. *Vapor pressure of bismuth*, *The Journal of chemical Physics*, 1,45, (1966) 375-376.
- [12] Cullity B.D.(1956) *Elements of X-ray diffraction*, Addison-wesley 84,309

-
- [13] Buerger M.J.(1942) *X-ray crystallography*, John Willey and Sons, New York. 60
- [14] (2005) *International tables for crystallography*, Springer, 5a ed. Dinamarca, Vol A space group and symmetry, 60
- [15] Zubkov V. (1995) *Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Inst. of Solid State Chemistry*, Ekaterinburg, Russia, ICDD Grant-in-Aid.
- [16] Hill R.J., *Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method*, J. Appl. Cryst., 20, (1987) 467-474.
- [17] Chung F. H. *Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures III simultaneous determination of a set of reference intensities*, J. Appl. Cryst., 8, (1974) 17.
- [18] Carter B., et al. (2007) *Ceramic Materials Science and Engineering* Springer New York, USA, 158,159
- [19] Garratt-Reed A.J.(2003) *Energy-Dispersive X-Ray Analysis in the Electron Microscope*, BIOS Scientific Publishers 5
- [20] Echlin P.(2009) *Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer.

Capítulo 3

Caracterización Magnética

Las medidas de magnetización fueron realizadas en dos equipos, uno de ellos conocido como MPMS por sus siglas en inglés Magnetic Property Measurement System, y el otro PPMS Physical Property Measurement System ambos de la marca Quantum Design. El equipo MPMS cuenta con un SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) el cual se basa en juntas túnel “superconductor-aislante-superconductor”, las cuales se conocen como juntas Josephson.

Cuando se coloca un sistema “metal-aislante-metal” o un sistema “metal-aislante-superconductor” y se aplica una diferencia de potencial, aparece una corriente, formada por los electrones que pasan del material con mayor nivel de Fermi al de menor nivel de Fermi. Una junta Josephson es un caso especial de tunelaje electrónico, pues en estos sistemas se produce una corriente de un superconductor a otro, sin aplicar una diferencia de potencial [4]. En un sistema MPMS no se detecta directamente el campo magnético de la muestra, en vez de ello, la muestra se mueve a través de un sistema de bobinas superconductoras que están conectadas al SQUID con alambres superconductores, permitiendo a la corriente de las bobinas de detección llegar al SQUID, por lo que es necesario mantener enfriado el sistema con He líquido, el cual también permite enfriar la muestra en estudio. Es posible encontrar más detalles técnicos acerca de este tipo de dispositivos en el manual del mismo [1] disponible en la página web del fabricante [2]. Antes de realizar las medidas que se presentan en este trabajo, se comprobó el apropiado funcionamiento de estos dos equipos midiendo previamente una muestra de Plomo metálico, el cual está bien caracterizado en

la literatura [3].

3.1. Magnetización en función del campo aplicado

Una vez que la pureza de las muestras fue determinada y el procedimiento de síntesis de las mismas ha sido expuesto en el capítulo 2, es posible estudiar las propiedades magnéticas de las mismas.

Puesto que se encontraron trazas de Bi_2O_3 , fue necesario determinar el comportamiento magnético del Bi_2O_3 , ya que no existe ningún estudio claro en la literatura que determine si es superconductor o si presenta algún ordenamiento magnético. En la figura 3.1, se puede observar que el Bi_2O_3 es paramagnético, por lo que su presencia no afecta el comportamiento magnético de las muestras R1 y R2. Ya de-

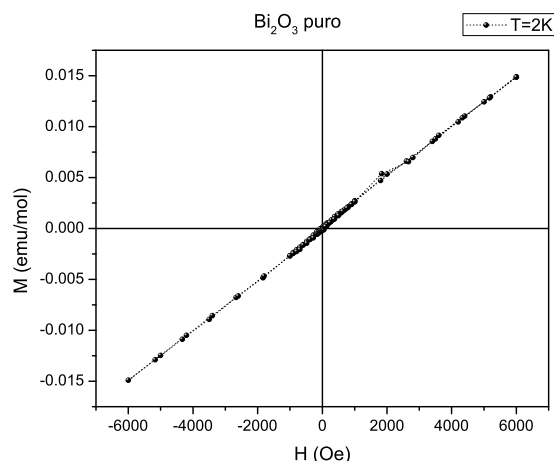


Figura 3.1: Medidas de magnetización (normalizadas según la cantidad de materia) en función del campo aplicado del Bi_2O_3 puro. Es posible observar que el Bi_2O_3 tiene un comportamiento paramagnético.

terminado el comportamiento magnético de las trazas presentes, y comprobado que este comportamiento no afecta el estudio, se procedió a realizar el estudio magnético del compuesto BiOCuS sin vacancias de cobre, ni huecos electrónicos.

Las medidas de magnetización en función del campo aplicado son presentadas en la gráfica 3.8. En ella se ve que el sistema BiOCuS presenta ferromagnetismo con un

H_{coer} pequeño, que se debe intrínsecamente a la disposición atómica en este sistema cristalino (campo cristalino [6]), ya que ninguno de sus componentes, bismuto, cobre, oxígeno ó azufre, presenta un ordenamiento ferromagnético cuando se encuentran en estado puro. Cabe mencionar que el comportamiento magnético del sistema BiOCuS no ha sido previamente reportado. Este comportamiento ferromagnético se puede deber a las vacancias existentes de cobre. Para comprenderlo, se necesita saber que el momento angular orbital \vec{L} y del espín \vec{S} de los átomos aislados que tienen capas incompletas de electrones dan lugar a un momento magnético $-g_J\mu_b\vec{J}$ donde \vec{J} es el momento angular total [12]. Cuando la interacción de intercambio es lo suficientemente fuerte, en la escala de energía térmica, los momentos magnéticos de los vecinos se alinean mutuamente.

Al existir una vacancia de cobre, se generan capas incompletas lo cual provocan un cambio en \vec{L} de acuerdo a las reglas de Hund, provocando finalmente ferromagnetismo.

También se realizaron estudios de magnetización en función de la temperatura del compuesto BiOCuS, los cuales se presentan en la gráfica 3.3. En donde se ve que no existe un comportamiento superconductor, sin embargo no es posible determinar con esta gráfica que el comportamiento es ferromagnético pues no ajusta a un comportamiento del tipo Curie-Weiss (eq. 3.1). Es importante mencionar que este tipo de ajuste es válido para altas temperaturas y bajos campos.

$$\xi = \frac{C}{T - T_c} \quad (3.1)$$

En la que C

$$C = \frac{\mu_0\mu_B^2}{3k_B} Ng^2 J(J + 1) \quad (3.2)$$

Donde μ_0 es la constante de permeabilidad magnética del vacío, g es el factor de Landé, μ_B es un magnetón de Bohr y k_B la constante de Boltzman, N es el número de Avogadro [5].

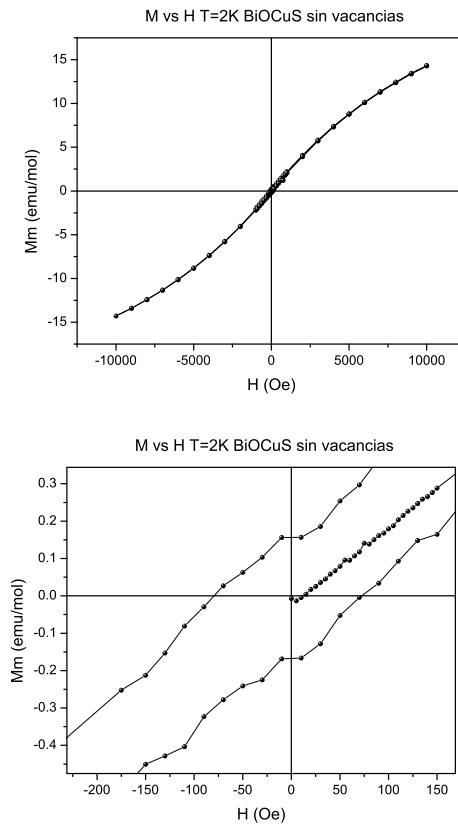


Figura 3.2: Medida de magnetización en función del campo aplicado del BiOCuS puro. Es posible observar que el BiOCuS tiene un comportamiento ferromagnético con un campo coercitivo $H_{coer} = 149.4 \text{ Oe}$. La figura inferior es un acercamiento de la figura superior.

3.1.1. Campo coercitivo

En las medidas de magnetización en función del campo aplicado, la magnetización puede ser reducida a cero aplicando un campo magnético inverso, al punto donde la magnetización es cero se le conoce como campo coercitivo H_{coer} [7] (Un ejemplo de varios campos coercitivos se presentan en la gráfica 3.4). En este texto trabajaremos H_{coer} como la suma del campo coercitivo de la izquierda y el de la derecha, por lo que es el doble de los textos convencionales. Si existe una asimetría apreciable en el campo coercitivo de la izquierda y el de la derecha se estaría presenciando un fenómeno conocido como “exchange bias” que se debe a la interacción de la interfase

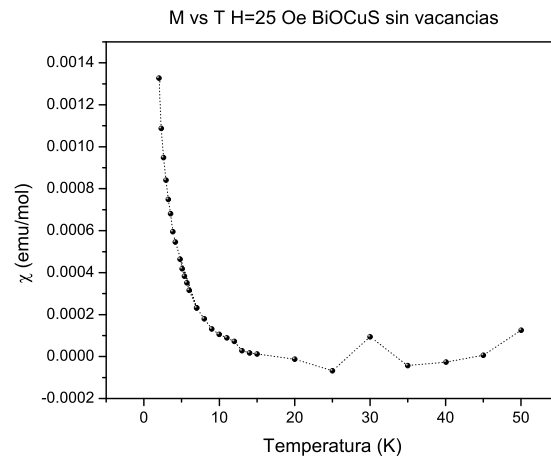


Figura 3.3: Medida de magnetización en función de la temperatura del BiOCuS puro. Se realizó previamente el procedimiento de eliminación de campo presentado en la sección 3.2), la medida se realizó en un campo $H = 25 \text{ Oe}$. El método de la medición fue Zero Field Cooling.

de un material ferromagnético y uno antiferromagnético [8, 9].

Una vez conocido el comportamiento magnético del BiOCuS , se procedió a examinar el comportamiento magnético de las muestras R1 y R2 descritas en las tablas (2.3) y (2.4) respectivamente, que son las que cuentan con vacancias.

De las medidas de magnetización en función del campo aplicado que se aprecian en la figura 3.4, se observa que existe un comportamiento ferromagnético en la muestra R1 $x = 0.15$ a diferentes temperaturas.

Es posible observar el cambio del campo coercitivo H_{coer} con respecto a la temperatura del compuesto BiOCuS en la figura 3.5. Se aprecia que el campo coercitivo es mayor a menores temperaturas y disminuye a mayores temperaturas pero no se observa que tienda a cero, al menos hasta 325 K, por lo que **no presenta** un comportamiento ordinario, ya que no ajusta al modelo de muestras compuestas de “partículas idénticas alineadas no interactuantes” o al “modelo de partículas idénticas orientadas aleatoriamente no interactuantes” [10].

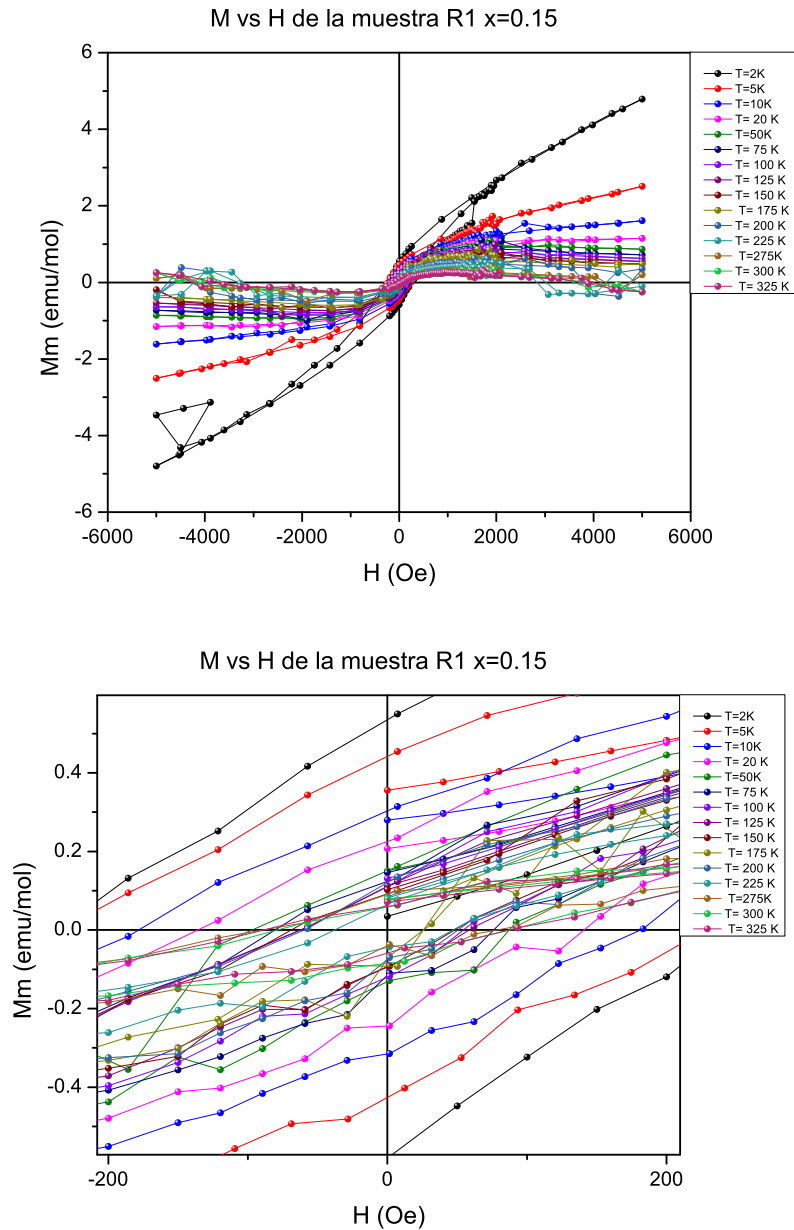


Figura 3.4: Medidas de magnetización (normalizadas según la cantidad de materia) en función del campo aplicado de la muestra R1 $x = 0.15$. $2K \leq T \leq 325K$. La figura inferior es un acercamiento de la figura superior

El modelo de “partículas idénticas alineadas no interactuantes” tiene un compor-

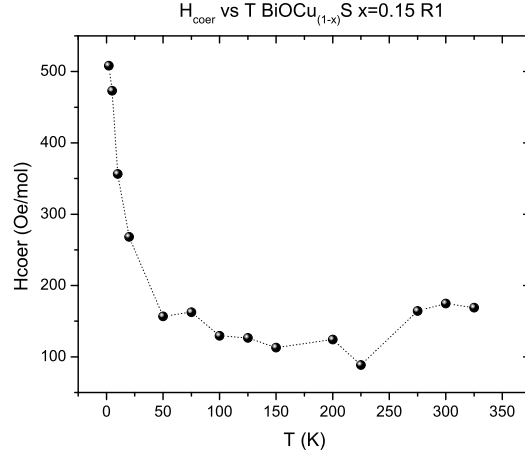


Figura 3.5: Campo coercitivo (normalizadas según la cantidad de materia) en función de la temperatura de la muestra R1 $x = 0.15$. Esta gráfica se realizó con regresiones lineales de los segmentos lineales de la figura 3.4, manteniendo los coeficientes de correlación de Pearson r^2 cuando menos 0.98

tamiento que puede ser descrito por la ecuación 3.3, donde H es el campo externo aplicado, K es la constante de anisotropía, V es el volumen de la partícula y H_k es el campo en el cual la partícula sufre un cambio irreversible en la dirección de su magnetización cuando disminuye el campo aplicado y se conoce como el campo crítico. En este modelo el campo coercitivo decrece proporcionalmente a $T^{1/2}$.

$$H_{coer}(T) = H_k(0) \left[1 - 5 \left(\frac{k_B T}{KV} \right)^{1/2} \right] \quad (3.3)$$

Los datos experimentales tampoco ajustan al modelo de “partículas idénticas orientadas aleatoriamente no interactuantes” (eq 3.4).

$$h_c = A - Bt^{3/4} \quad (3.4)$$

Donde t es conocida como la temperatura reducida $t = \frac{k_B T}{2KV} = \frac{T}{2T_B}$, T_B es la temperatura de bloqueo, y en este caso se utiliza el campo reducido $h = \frac{H}{H_a}$, la

anisotropía del campo es $H_a = \frac{2KV}{\mu}$ y $\mu = VM_s$ en la que M_s es la magnetización de saturación. De modo tal que en este modelo el campo coercitivo es proporcional a $T^{3/4}$.

De acuerdo con la literatura [11], esta incoherencia entre estos modelos y los resultados experimentales, puede deberse a que las muestras no presentan partículas indistinguibles sino que existe una distribución de tamaños y formas, por lo que Biseiro [11] propone describirlo utilizando la función de la eq 3.5.

$$H_c(T) = H'_c \left[1 + \left(\frac{H'_c V_s M_s}{6k_B T} \right) \frac{x}{1-x} \right] \quad (3.5)$$

Donde H'_c es el promedio del campo coercitivo de las partículas bloqueadas, k_B es la constante de Boltzmann y V_s y x son la fracción volumen y el volumen medio de las partículas superparamagnéticas respectivamente. Sin embargo este modelo ajusta apropiadamente a bajas temperaturas pero tampoco es preciso a altas temperaturas con valores experimentales (fig 3.6).

En el apéndice B, sección B.2 se encuentran algunos de los resultados de SEM, en ellos se puede apreciar que no existe un tamaño de partícula uniforme, y a pesar de ello, el modelo del campo coercitivo para "partículas con una distribución de tamaños", no ajusta apropiadamente a los resultados del compuesto R1 $x = 0.15$ (fig. 3.5).

Debido a que no se encontró en la literatura un modelo apropiado, se buscó algún tipo de función que ajustara a los datos experimentales. Se encontró que los datos se ajustan a una función del tipo de la ecuación 3.6 donde $a = 672.38$ y $b = 0.306$, con $r^2 = 0.904$

$$H_{coer} = \frac{a}{T^b} \quad (3.6)$$

La comparación entre los diversos ajustes se encuentra en la gráfica 3.7.

También se realizaron medidas de magnetización contra el campo de la muestra R2 $x = 0.15$, se presentan en el gráfico 3.8.

La gráfica del campo coercitivo en función de la temperatura se presenta en la figura 3.9.

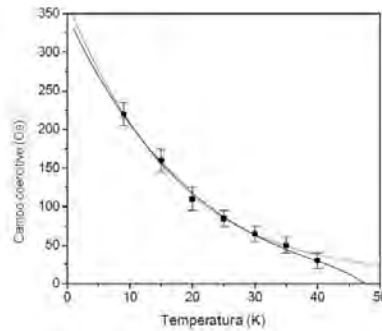


Figura 3.6: Campo coercitivo en función de la temperatura de una muestra de películas delgadas de Fe/Ag. Con cuadros se presentan los resultados experimentales y la línea continua presenta el resultado del modelo descrito en la eq. 3.5 por Bisero et al. [11]

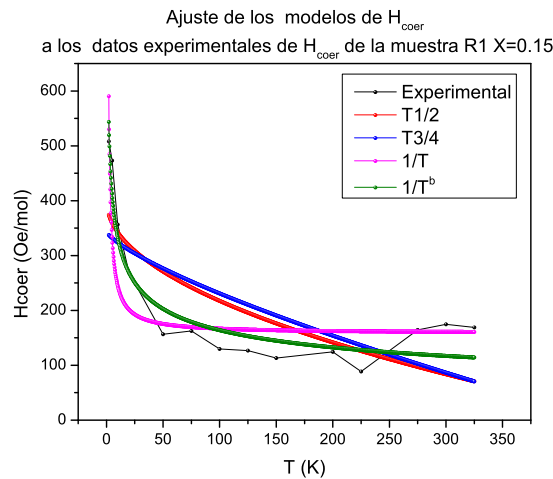


Figura 3.7: Ajuste de modelos del campo coercitivo a los datos experimentales para la muestra R1 $x = 0.15$, es posible apreciar que el mejor modelo es en el que $H_{coer} \sim \frac{1}{T^b}$

De igual forma se realizaron diferentes ajustes con modelos para las medidas de campo coercitivo en función de la temperatura(fig.3.10). El mejor ajuste fue con el de la ecuación propuesta en este trabajo 3.6 con $a = 726.5 \frac{NK^b}{C \frac{m}{s}}$, $b = 0.42$ y un coeficiente de correlación de Pearson $r^2 = 0.979$.

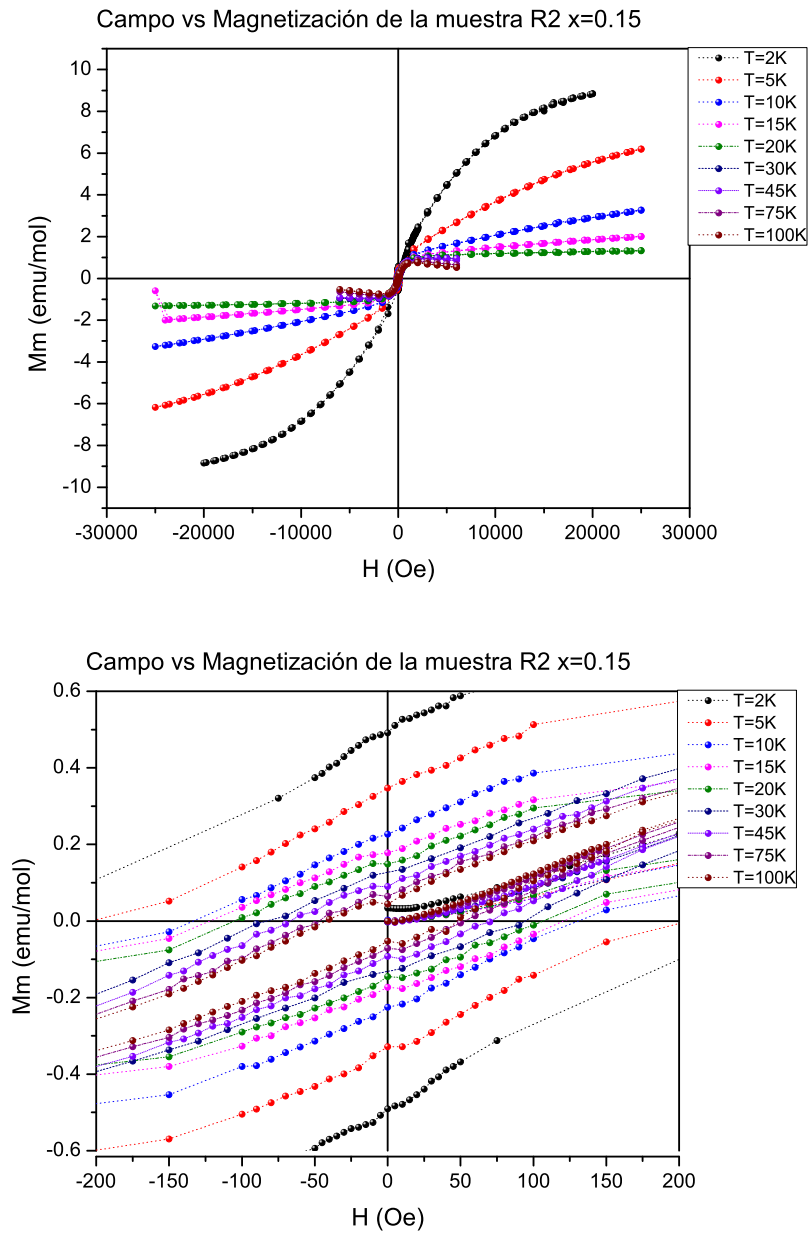


Figura 3.8: Medidas de magnetización (normalizadas según la cantidad de materia) en función del campo aplicado de la muestra R2 $x = 0.15$. $2K \leq T \leq 100K$. La figura inferior es un acercamiento de la figura superior.

Ahora, que se cuenta con el H_c de diferentes muestras es posible compararlos (fig.

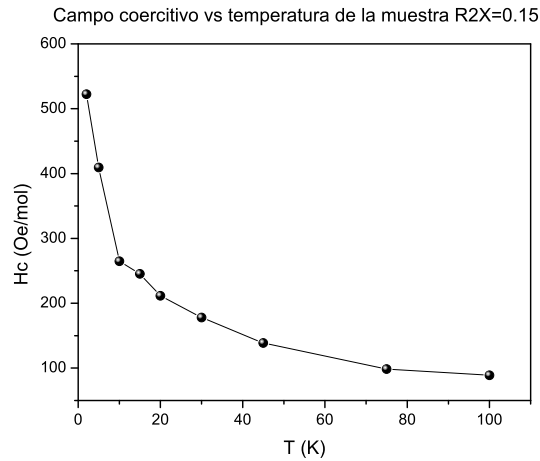


Figura 3.9: Campo coercitivo (normalizadas según la cantidad de materia) en función de la temperatura de la muestra $R2 x = 0.15$. Esta gráfica se realizó con regresiones lineales de los segmentos lineales de la figura 3.8, manteniendo los coeficientes r^2 cuando menos 0.98

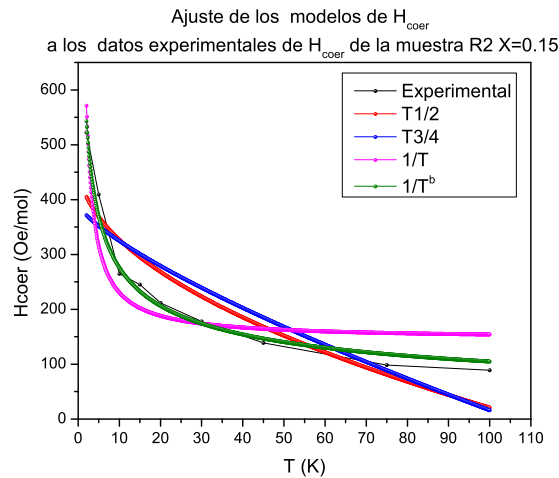


Figura 3.10: Ajuste de modelos del campo coercitivo a los datos experimentales para la muestra $R2 x = 0.15$

3.11). Es importante mencionar que el campo coercitivo a $T = 2$ K de la muestra R1 $x = 0.15$ corresponde a 508.2 Oe, para la muestra R2 $x = 0.15$ a 522.4 Oe, mientras

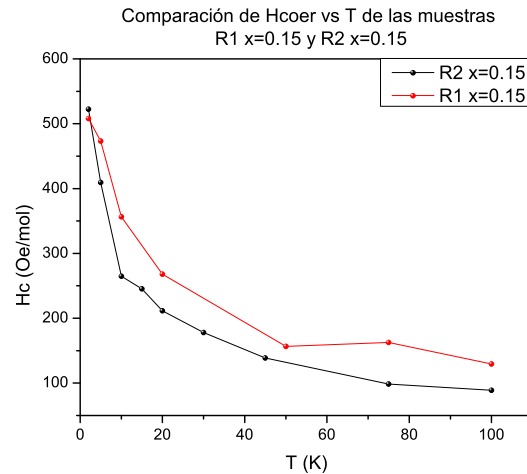


Figura 3.11: Comparación del campo coercitivo contra la temperatura de las muestras R1 $x = 0.15$ y R2 $x = 0.15$. La tendencia del campo coercitivo es la misma para las dos muestras sin embargo la magnitud de las constantes son diferentes.

que para la muestra sin vacancias es 149.4 Oe, lo que nos indica que la variación de las vacancias de cobre generan en este sistema un incremento en el campo coercitivo. Tomando en cuenta que el campo coercitivo depende principalmente del tamaño de las partículas, la anisotropía y el campo irreversible. Es posible pensar que la variable que principalmente hace la diferencia del campo coercitivo entre las muestras R1 y R2 es el el campo irreversible H_k . Pues la distribución del tamaño de partícula en SEM en las muestras R1 y R2 es similar, y ademas la anisotropía entre R1 y R2 es similar pues ambas muestras son policristalinas

3.2. Magnetización en función de la temperatura

3.2.1. Magnetización DC

Los materiales ferromagnéticos usualmente exhiben alguna forma de irreversibilidad en su comportamiento $M(H)$ (e.g. 3.4). Esta irreversibilidad en las curvas de $M(H)$ es una parte del comportamiento referido a la *dependencia de la historia*.

Aquí la dependencia de la historia significa que el valor del momento magnético es dependiente de la secuencia de los cambios del campo magnético y de la temperatura que ha sufrido la muestra. Además de la histéresis en las curvas de $M(H)$ a una temperatura fija, el comportamiento de $M(T)$ puede mostrar una dependencia de la historia del campo magnético. Una forma de determinar si existe irreversibilidad respecto a la temperatura es hacer un conjunto de medidas, llamadas *zero field cooled* y *field cooled* (ZFC y FC). La medida ZFC, es llevada a cabo enfriando la muestra a la mínima temperatura de la medición en un campo $H = 0$. Una vez estabilizada, un campo magnético es aplicado y el momento es medido como función de la temperatura hasta la más alta temperatura deseada. Después, inicia la medida FC, la misma muestra es enfriada en el mismo campo hasta la mínima temperatura y medida de nuevo como función de la temperatura. La medida FC puede ser también llevada a cabo calentando o enfriando. Al menos en el caso de los superconductores, la información colectada en el modo FC, debe ser colectada enfriando y no calentando.

Se realizaron medidas de magnetización DC en función de la temperatura de las muestras de la serie R1, que se pueden apreciar en la figura 3.12. El comportamiento que presentan las muestras en las tres estequiometrías, es irreversible respecto a la temperatura ya que al camino que recorre en ZFC y FC es de diferente susceptibilidad. Cabe mencionar que el comportamiento de la muestra R1 $x = 0.05$ es muy distinto al que presentan las muestras R1 $x = 0.1$ y R1 $x = 0.15$. Es probable que el nivel de vacancias existentes en la muestra R1 $x = 0.05$ sea el suficiente para que tenga ese comportamiento y en un nivel de vacancias mayor a $x = 0.05$ el comportamiento magnético sea más parecido al que presentan las muestras R1 $x = 0.1$ y R1 $x = 0.15$.

De acuerdo a Mazin [13], al incrementar la cantidad de vacancias, se incrementa la cantidad de interacciones de intercambio, esto se deba a que el momento angular orbital \vec{L} y del espín \vec{S} de los átomos aislados que tienen capas incompletas de electrones dan lugar a un momento magnético $-g_J\mu_B\vec{J}$ donde \vec{J} es el momento angular total. Cuando la interacción de intercambio es lo suficientemente fuerte, en la escala de energía térmica, los momentos magnéticos de los vecinos se alinean mutuamente. Al existir una vacancia de cobre, se generan capas incompletas, lo cual provocan un cambio en \mathbf{L} de acuerdo a las reglas de Hund, provocando finalmente ferromagnetis-

mo. Esto nos explica el diferente comportamiento de las muestras R1 en la gráfica 3.12, pues al cambiar el nivel de dopaje de $R1\ x = 0.05$ a $R1\ x = 0.1$, cambia el comportamiento magnético.

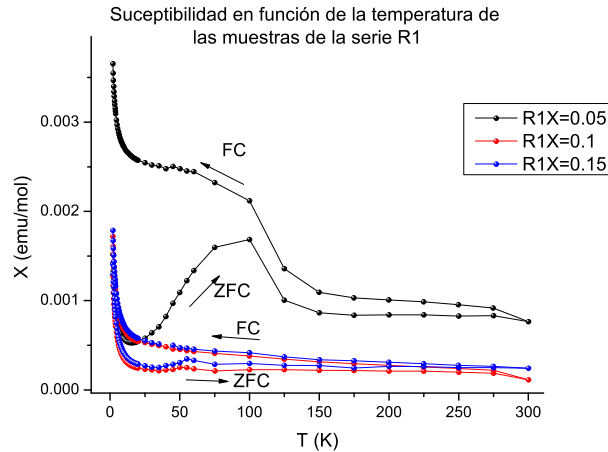


Figura 3.12: Susceptibilidad DC en función de la temperatura de diversas muestras de la serie R1, $2 \leq T \leq 10$. Se utilizaron 100 Oe , las tres muestras presentan irreversibilidad en las medidas y FC, sin embargo cabe mencionar que la muestra R1 $x = 0.05$ presenta un comportamiento distinto al que presentan las muestras R1 $x = 0.1$ y R1 $x = 0.15$

También se realizaron medidas de magnetización DC en función de la temperatura de la muestra R2 $x = 0.15$ aplicando diferentes campos y con diversos procedimientos. La muestra R2 $x = 0.15$ presenta ferromagnetismo, tal y como se puede apreciar en gráfica 3.8, también, cuando se realizan medidas de magnetización DC en función de la temperatura se observa únicamente ferromagnetismo, esto no concuerda con los resultados obtenidos en susceptibilidad AC descritos en la sección 3.2.2. Después de medir varias veces la muestra en magnetización DC contra temperatura, y ver que no se apreciaba superconductividad tal y como se observa en AC, se comprobó que en la muestra R2 $x = 0.15$ ($BiOCu_{1-0.15}S$) el ferromagnetismo interactúa con la superconductividad de una forma diferente en presencia de un campo AC que en presencia de un campo DC.

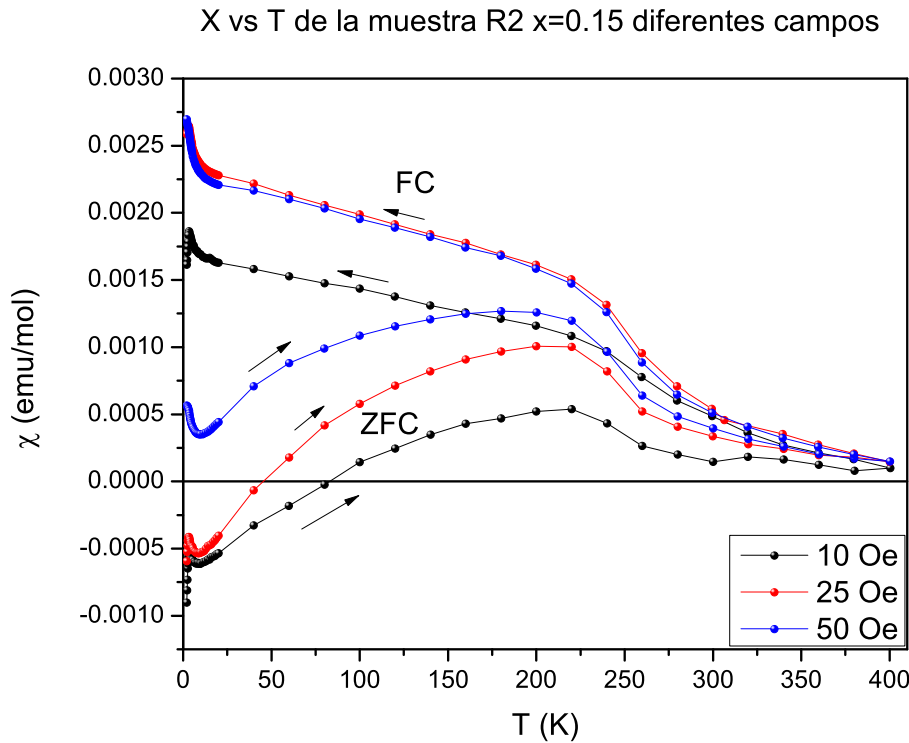


Figura 3.13: Susceptibilidad DC en función de la temperatura de la muestra R2 $x = 0.15$ a varios campos. Se aplicó el procedimiento de eliminación de campo y se inició una secuencia ZFC FC. Es posible apreciar que al aumentar el campo magnético disminuye el diamagnetismo presente en las muestras a menores temperaturas de 100K

En un material ferromagnético existen momentos atómicos que se encuentran alineados, esto implica que provocan un campo magnético en una dirección específica. Si en un material existe coexistencia entre superconductividad y ferromagnetismo, la superconductividad se ve afectada por el campo magnético proveniente de las zonas ferromagnéticas. Cuando este campo magnético supera el campo crítico uno (H_{c1}) del superconductor, el campo atraviesa al material superconductor, la cantidad que atraviesa al material superconductor, es un cuanto de flujo. En esa región se destruyen los pares de Cooper y pasa del estado superconductor al estado normal. Al subir la temperatura del compuesto a una temperatura mayor a la temperatura de Curie

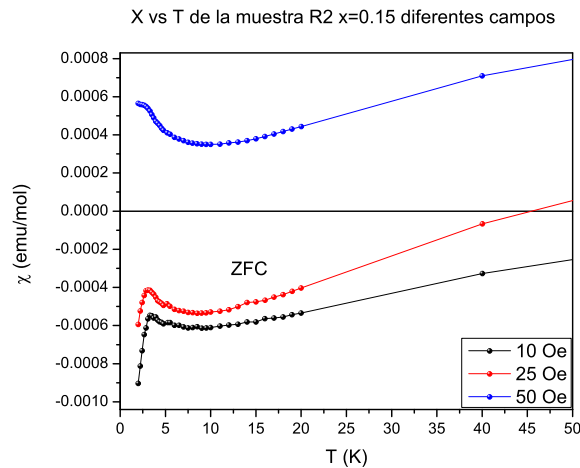


Figura 3.14: Susceptibilidad DC en función de la temperatura de la muestra R2 $x = 0.15$ a varias temperaturas $2K \leq T \leq 20K$. Se utilizó el procedimiento de eliminación de campo y se inició una secuencia ZFC. Es posible apreciar que existe una transición superconductora a $3.4K$. Al aumentar el campo magnético disminuye el efecto Meissner, de modo que a $50K$ es muy pequeño el efecto observado.

eliminando así algún campo remanente atrapado en el material debido al ferromagnetismo, y bajar posteriormente la temperatura sin campo, sería posible observar de manera apreciable el efecto Meissner, pues aumentaría la cantidad de material en estado superconductor, ya que no habría cuantos de flujo atravesando al material superconductor.

Así que para probar la suposición anterior, después de centrar la muestra a 2 K, se eliminó el campo de la bobina, se subió la temperatura a 400 K (la máxima temperatura disponible en el equipo MPMS sin colocar el horno), se mantuvo la temperatura por 600 segundos y se descendió a 2 K sin campo (absolutamente sin campo pues el equipo MPMS cuenta con un blindaje que lo cubre del campo magnético de la tierra), con este procedimiento el momento magnético de los átomos se desalinean aleatoriamente al convertirse el material en un paramagneto y se libera el campo remanente interno, ya que la temperatura a la que se sometió la muestra es superior a la temperatura de Curie. A este procedimiento previo a la medición le llamaremos en el texto *eliminación de campo*. Los resultados de estas mediciones se encuentran en la gráfica 3.13. Como puede apreciarse en ellas la temperatura de Curie, corresponde

a 270 K.

Al subir la temperatura a una temperatura superior a la temperatura de curie y después descender la temperatura sin campo aplicado, se logró ver una disminución de la susceptibilidad hasta una susceptibilidad negativa, teniendo una temperatura de transición a 3.4K, este tipo de comportamiento es típico del efecto Meissner que presentan los materiales superconductores.

También es posible observar el cambio del efecto Meissner a diferentes campos aplicados en la gráfica 3.14, a mayor campo aplicado la expulsión del campo es menor. Esto tiene relación con la penetración del campo en los superconductores tipo II. En los superconductores tipo II el campo magnético aplicado empieza a penetrar el material que se encuentra en estado superconductor cuando se le aplica un campo mayor al campo crítico uno (H_{c1}). Sin embargo no fue posible determinar directamente el campo crítico uno (H_{c1}) ni el campo crítico dos (H_{c2}) realizando medidas de magnetización contra campo, ya que las medidas que se realizaron, mostraron demasiado ruido debido a la baja intensidad de la señal superconductor, y/o probablemente ocasionado por el ferromagnetismo presente. Pero se estima que el campo crítico dos (H_{c2}) se encuentra entre 50 y 75 Oe. Esto se supo gracias a las medidas presentadas en la gráfica 3.12 pues a campos al rededor de 75 Oe ya no es posible observar la transición superconductor. Existen pocos compuestos con H_{c2} tan pequeños, ejemplos de ello es el In y el Pb dopados los cuales tienen un $H_{c2} = 0.04T$ [3].

3.2.2. Magnetización AC

En esta sección se presentarán los resultados de la magnetización AC.

Debido a que el momento inducido en la muestra es dependiente del tiempo, las medidas de AC dan información acerca de la dinámica de la magnetización, la cual no es obtenida en medidas de magnetización DC.

Para entender apropiadamente qué es medido en la magnetometría AC, primero considere bajas frecuencias, donde la medida es muy similar a la magnetometría DC. En este caso, el momento magnético de la muestra sigue la curva $M(H)$ que puede ser medida en un experimento DC. Siempre que el campo AC sea pequeño, el momento

inducido en AC se comporta según la ecuación 3.7

$$M_{AC} = \frac{dM}{dH} H_{AC} \text{sen}(\omega t) \quad (3.7)$$

donde H_{AC} es la amplitud del campo, ω es la frecuencia, y $\chi = \frac{dM}{dH}$ es la pendiente de la curva de $M(H)$, la cual es llamada susceptibilidad. Una de las ventajas de las medidas en AC es que es muy sensible a la pendiente de $M(H)$ y no al valor absoluto, así, pequeños cambios magnéticos pueden ser detectados incluso cuando el momento absoluto es grande.

A frecuencias mayores que las consideradas anteriormente, la susceptibilidad AC de la muestra no sigue la curva de magnetización DC debido a efectos dinámicos en la muestra. Por esta razón, la susceptibilidad AC es frecuentemente conocida como la susceptibilidad dinámica. En el caso de las altas frecuencias, la magnetización de la muestra puede retrasarse respecto al campo AC, un efecto que puede ser medido. Así, la susceptibilidad magnética AC tiene dos magnitudes: la magnitud de la susceptibilidad χ , y la fase φ (relativa a la señal aplicada). Alternativamente, es posible pensar que la susceptibilidad tiene una componente en fase, o real χ' , y una componente fuera de fase, o imaginaria χ'' , las dos representaciones están relacionadas por las ecuaciones 3.8, 3.9, 3.10, 3.11.

$$\chi' = \chi \cos \varphi \quad (3.8)$$

$$\chi'' = \chi \sin \varphi \quad (3.9)$$

$$\chi = (\chi'^2 + \chi''^2)^{1/2} \quad (3.10)$$

$$\varphi = \arctan \left(\frac{\chi''}{\chi'} \right) \quad (3.11)$$

En el límite de la frecuencia baja, donde la medida de AC es más similar a la medida de DC, la componente real χ' es solo la pendiente de la curva $M(H)$. La componente imaginaria, χ'' indica el proceso disipativo de la muestra. En muestras conductoras, el proceso disipativo es debida a corrientes torbellino.

Se realizaron medidas de magnetización en función de la temperatura para la serie de muestras R1 y R2 descritas en las tablas (2.3) y (2.4) respectivamente, tales medidas

pueden observarse en las gráficas 3.15 y 3.16.

La susceptibilidad en función de la temperatura de las muestras R1 y R2 es diferente ante un campo AC que ante un campo DC, de acuerdo a las gráficas mostradas en 3.15 y 3.16. Además es importante mencionar que en el caso de las medidas de magnetización AC, no se llevaron las muestras a 400K sino que se mantuvo la muestra a temperatura ambiente y sin blindaje del campo magnético de la tierra; posteriormente se introdujo al equipo PPMS, y se inició una medida del tipo ZFC. En el caso de las medidas de magnetización AC no existe irreversibilidad respecto a la temperatura pues la magnitud del campo cambia y en cierto momento el sentido del campo es contrario al sentido inicial, por lo que las medidas realizadas en ZFC y FC son equivalentes.

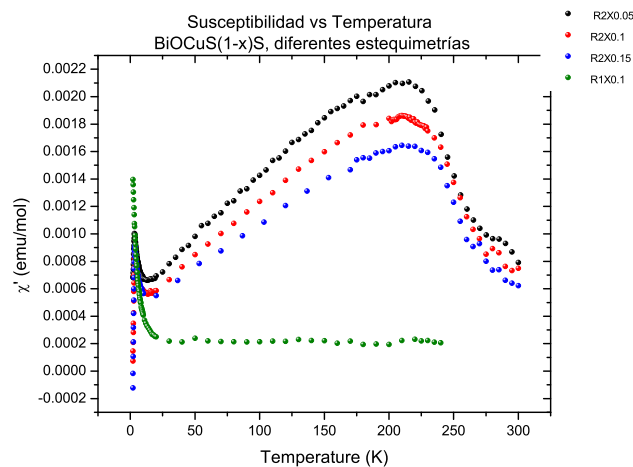


Figura 3.15: *Susceptibilidad AC en función de la temperatura de diversas muestras de la serie R1 y R2 $2 \leq T \leq 300$, las condiciones del experimento son, Amplitud = 10 Oe, frecuencia = 1000 Hz. En estas medidas no se subió la temperatura previamente a 400K. Es posible observar que a pesar de que los compuestos de la serie R1 y R2 son estructuralmente idénticos, magnéticamente no lo son, pues los compuestos de la serie R2 presentan un comportamiento similar entre sí, diferente al de la serie R1, debido a que la estructura electrónica es diferente.*

También se realizaron medidas de magnetización AC en un intervalo de frecuencias de 150 a 500 Hz y 1 Oe, y se observó solamente ruido. Recordemos que a estas

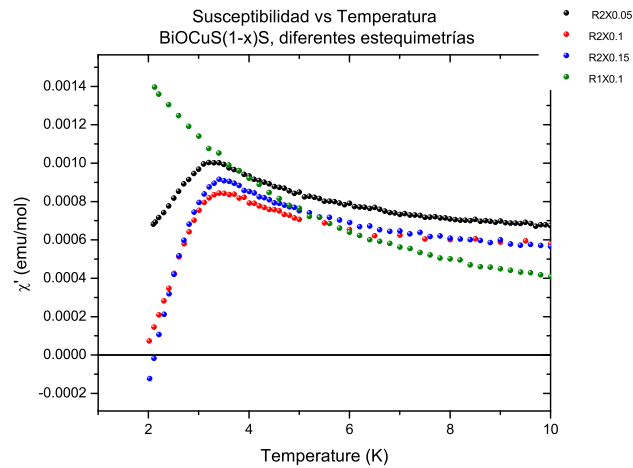


Figura 3.16: Susceptibilidad AC en función de la temperatura de diversas muestras de la serie R1 y R2. $2 \leq T \leq 10$, las condiciones del experimento son, Amplitud = 10 Oe, frecuencia = 1000 Hz. Los compuestos de la serie R2 tienen una transición superconductora en $T = 3.4$

frecuencias la magnetización es más parecida a la magnetización DC.

La temperatura crítica superconductora de la serie de compuestos de la serie R2 es 3.4K mientras que la reportada por Ubaldini [14] es 5.8, esto se debe a que la estequiometría que utiliza Ubaldini es errónea, pues sus ecuaciones están mal balanceadas como se ve en [14] el compuesto que realmente obtiene tiene una estequiometría, de tipo $BiOCu_{1-x}S_{1.5-x}$ (No ha sido reportada alguna corrección) lo cual experimentalmente muestra que disminuye el ferromagnetismo. Este cambio tiene gran importancia pues el Cu y el S se encuentran en el mismo plano, y se ha demostrado [15] que el Bi y el O se encuentran en otro plano unidos de una forma principalmente covalente. Cuando existe competencia entre ferromagnetismo y superconductividad, la temperatura crítica baja, esto resulta lógico pues la superconductividad se presenta cuando la energía del par de Cooper supera la suma de la energía térmica más la energía provocada por el ferromagnetismo. Al disminuir la cantidad de material ferromagnético, aumenta la T_c .

Se ha observado experimentalmente que la superconductividad se presenta cuando existe una gran densidad de estados electrónicos en el nivel de Fermi. Como se ve en

la tabla 2.3 de la reacción R1 y se predice en la literatura [9, 13, 16] y se comprueba igualmente en la literatura [15], existen huecos electrónicos en el sistema $BiOCu_{1-x}S$ sintetizado con el método R1, que provocan que el material sea un semiconductor de tipo p (por cargas **positivas**), sin embargo en la tabla 2.4 se observa que existen menos huecos electrónicos en el compuesto $BiOCu_{1-x}S$ proveniente de la síntesis R2 que en R1 lo cual le otorga al material propiedades electrónicas y magnéticas diferentes. Pues al existir mayor cantidad de electrones sube el nivel del máximo estado ocupado, y viendo que se presenta superconductividad se indica que la densidad de estados del compuesto $BiOCu_{1-x}S$ R2 es mayor que la del compuesto proveniente de R1 en el nivel de Fermi y que del compuesto BiOCuS sin vacancias.

El $BiOCu_{1-x}S$ no es un superconductor ordinario, pues comúnmente los superconductores no tienen una brecha entre la banda máxima de valencia (VBM) y la banda mínima de conducción (CBM) y presentan un nivel de Fermi. En la sección 1.5.1 se describió que el BiOCuS cuenta con una brecha, sin embargo se desconoce si al presentarse vacancias esta brecha sigue existiendo.

Capítulo 4

Conclusiones

La diferencia entre las muestras R1 y R2 es que las muestras R2 tienen una combinación de Cu^+ y Cu^{2+} mientras que las muestras R1 poseen solamente Cu^+ , esta diferencia les confiere un comportamiento magnético diferente, ya que ambas presentan ferromagnetismo pero las muestras de la serie R2 presentan también una transición a 3.4 K que da muestra de superconductividad.

El compuesto BiOCuS puro de cobre presenta ferromagnetismo, y cabe mencionar que ninguno de sus elementos por sí solos son ferromagnéticos y las impurezas encontradas no presentan un ordenamiento magnético.

Controlando la cantidad de Bi que se evapora en una reacción de estado sólido, se obtuvo por medio de una ruta de síntesis no reportada, el compuesto no estequiométrico $BiOCu_{1-x}S$. Se observó que tanto para la ruta de síntesis R1 y R2 el límite máximo de vacancias en el compuesto $BiOCu_{1-x}S$ es ~ 0.15 pues en valores más altos se segregan fases secundarias de forma observable en rayos x.

Los modelos de campo coercitivo existentes no se ajustan al comportamiento de las muestras de la serie R1 y R2, y se observó que el campo coercitivo varía de la forma $H_{coer} = \frac{a}{T^b}$.

De acuerdo a las observaciones experimentales, en el compuesto BiOCuS, cuando coexiste superconductividad y magnetismo es preferible medir magnetización en modo AC pues en este modo no fue necesario subir la temperatura hasta la tem-

peratura de Curie antes de realizar las mediciones. El momento magnético de los átomos demora cierto tiempo en orientarse en la dirección del campo campo externo aplicado, si la frecuencia del campo es alta, es probable que el momento magnético de los átomos no logre alinearse al campo en tiempo y en consecuencia no destruya el par de Cooper. Si esta conclusión es aplicable a otro tipo de compuestos, las mediciones AC poco usadas en los trabajos, son mediciones valiosas para encontrar superconductividad en coexistencia con magnetismo.

Apéndice A

Celda unitarias del BiOCuS

Se presentan en este apéndice diferentes vistas de la celda unitaria del BiOCuS que fueron generadas con el software *CrystalMaker v1.3* utilizando el grupo espacial y las posiciones atómicas de los átomos específicos.

Figura A.1: *Celda unitaria del BiOCuS en la dirección 001*

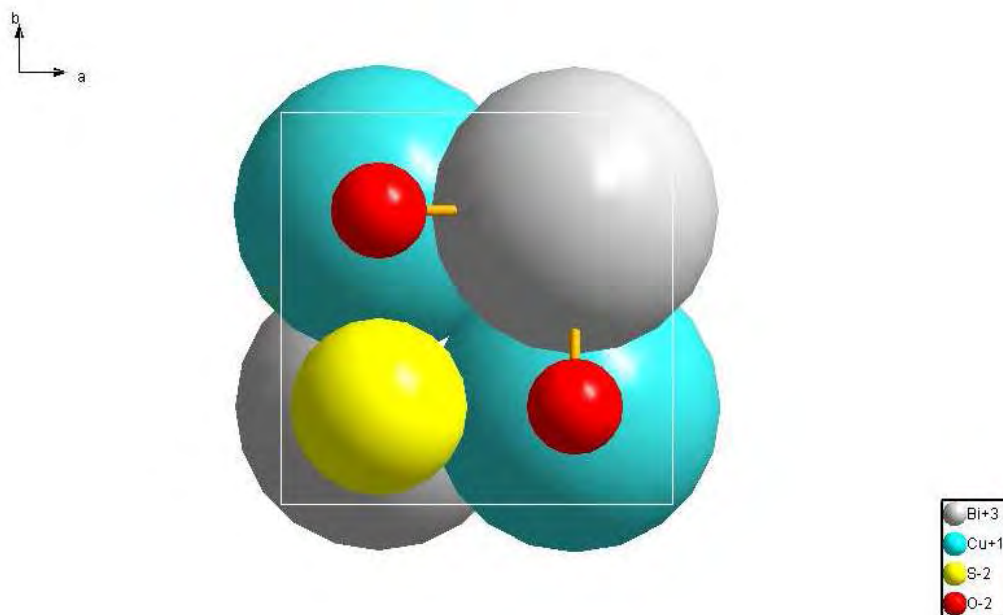


Figura A.2: Celda unitaria del BiOCuS en la dirección 111

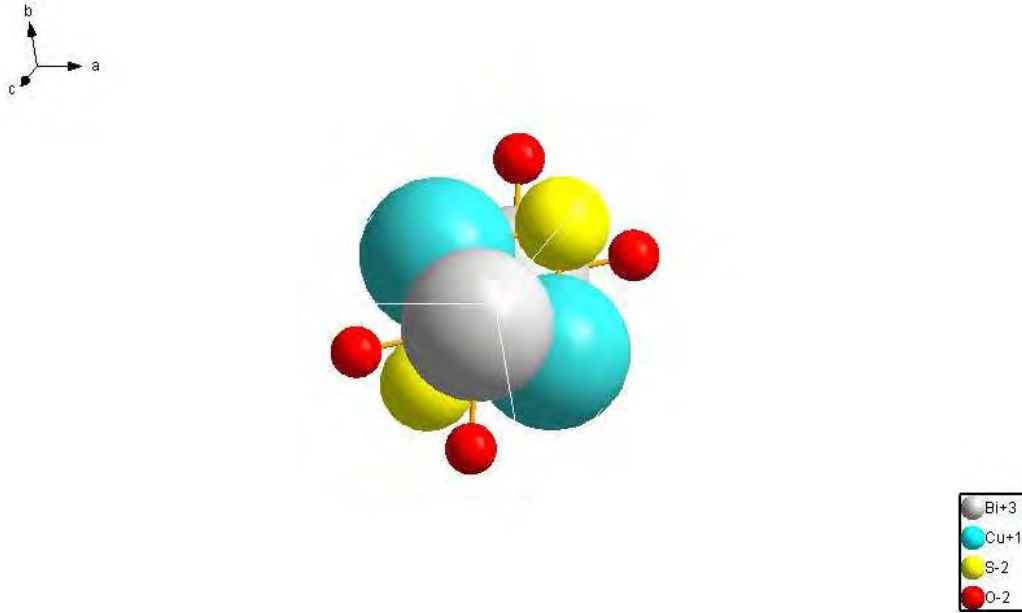


Figura A.3: Celda unitaria del BiOCuS en la dirección 010

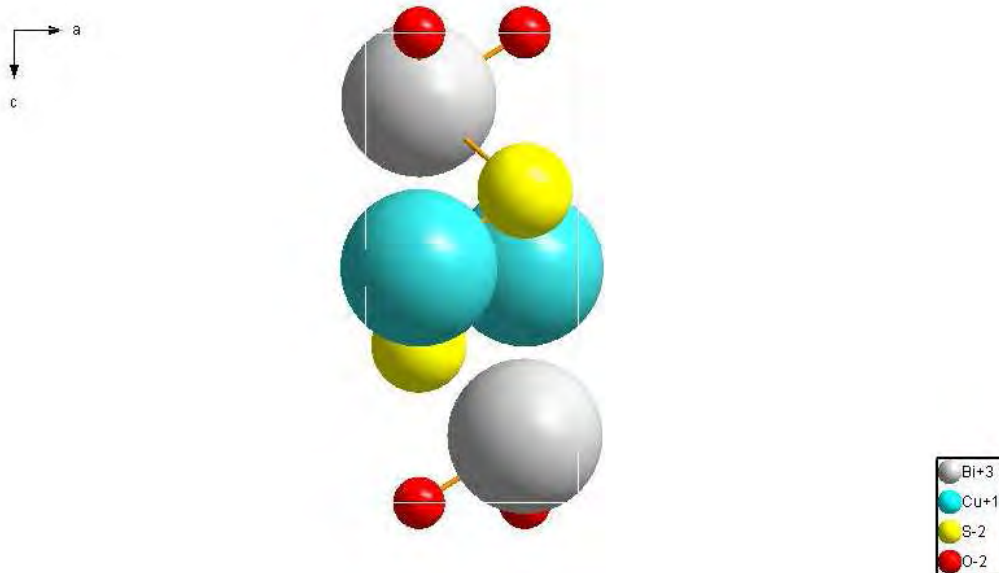
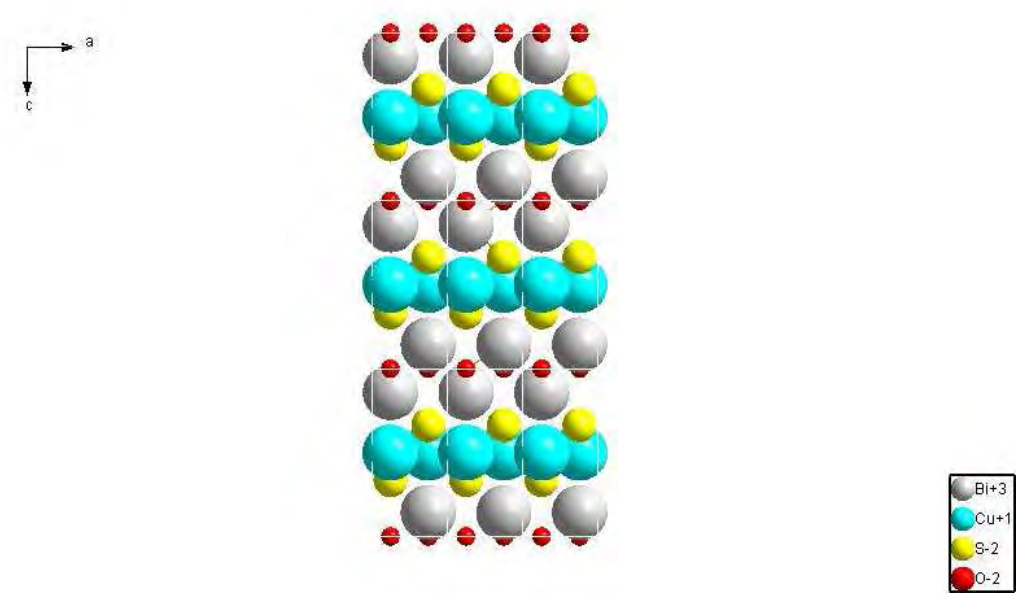


Figura A.4: Múltiples celdas unitarias en la dirección 010 del BiOCuS , en la cual se aprecia que los átomos de cobre forman un plano.



Apéndice B

Resultados de microscopia electrónica de barrido (SEM)

Se incluyen en éste apéndice sólo los resultados más representativos del estudio.

B.1. Modo de electrones retrodispersados (BSE) muestra empastillada

En esta sección se muestran los resultados de electrones retrodispersados (BSE). La muestra fue preparada en pastilla para obtener uniformidad y poder distinguir fácilmente una diferencia de densidad electrónica la cual corresponde a una fase diferente.

Las zonas demasiado oscuras no corresponden a esta diferencia de densidad electrónica sino que son huecos existentes en la superficie del material, por otra parte la zonas luminosas pueden corresponder a una diferencia de densidad electrónica pero también a un efecto de carga que se da en la superficie de las partículas, por ello, para determinar si se está viendo una fase diferente es necesario apoyarse en la técnica EDS cuyos resultados se encuentran en el apéndice C.

Figura B.1: *Micrografía de SEM, modo BSE de la muestra R1 $x = 0$*

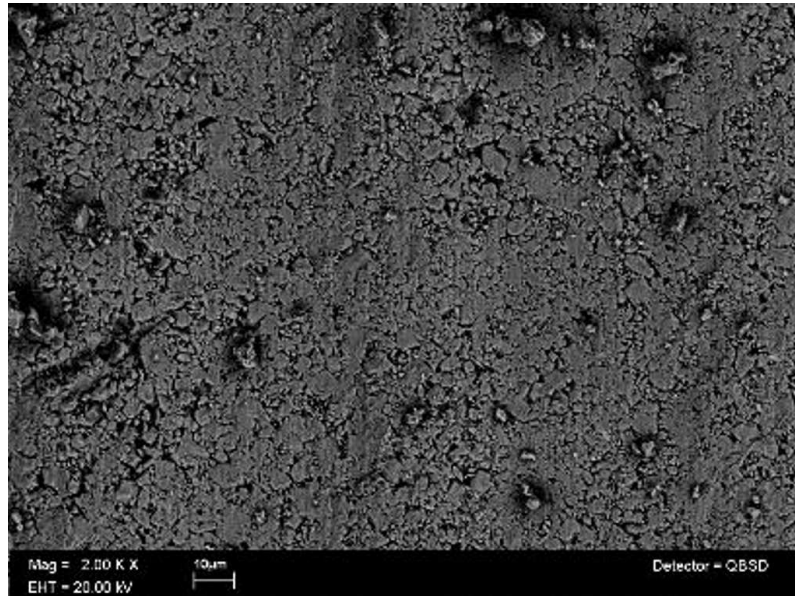


Figura B.2: *Micrografía de SEM, modo BSE de la muestra R1 $x = 0.05$*

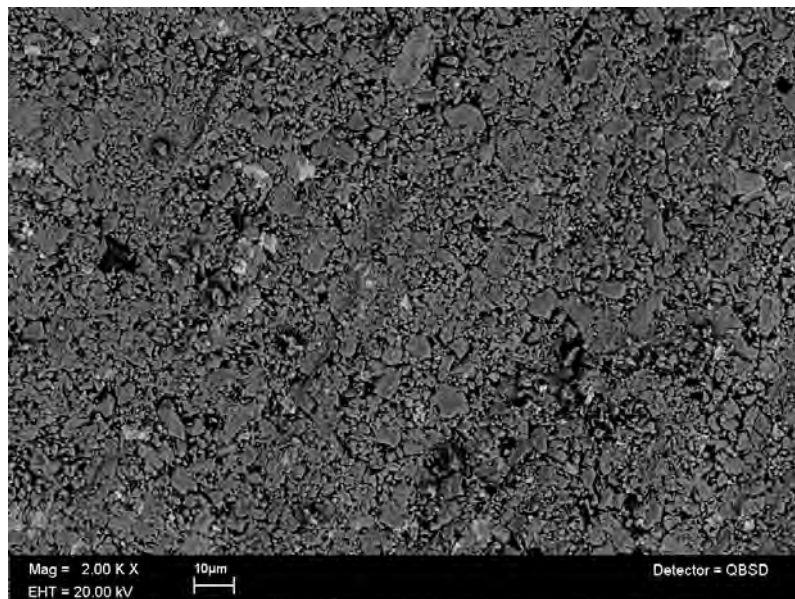


Figura B.3: Micrografía de SEM, modo BSE de la muestra R1 $x = 0.1$

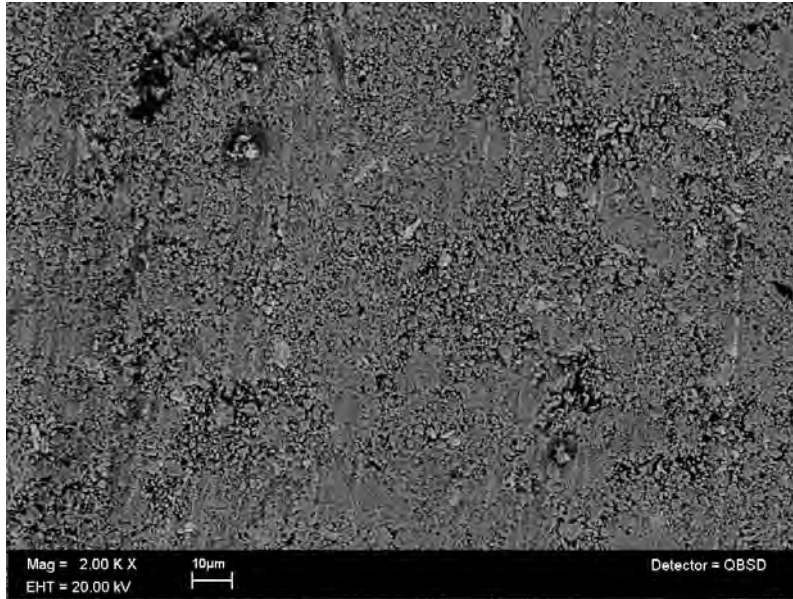


Figura B.4: Micrografía de SEM, modo BSE de la muestra R1 $x = 0.15$

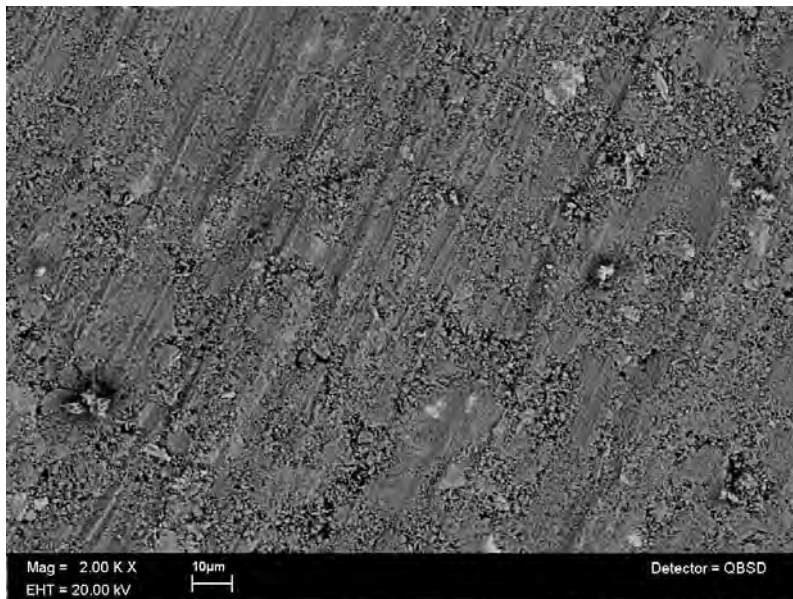


Figura B.5: *Micrografía de SEM, modo BSE de la muestra R2 $x = 0.05$*

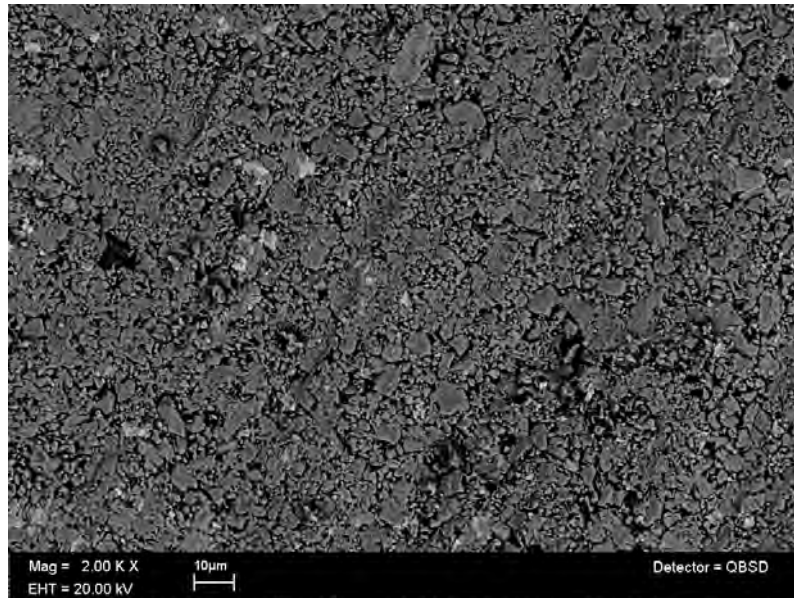


Figura B.6: *Micrografía de SEM, modo BSE de la muestra R2 $x = 0.1$*

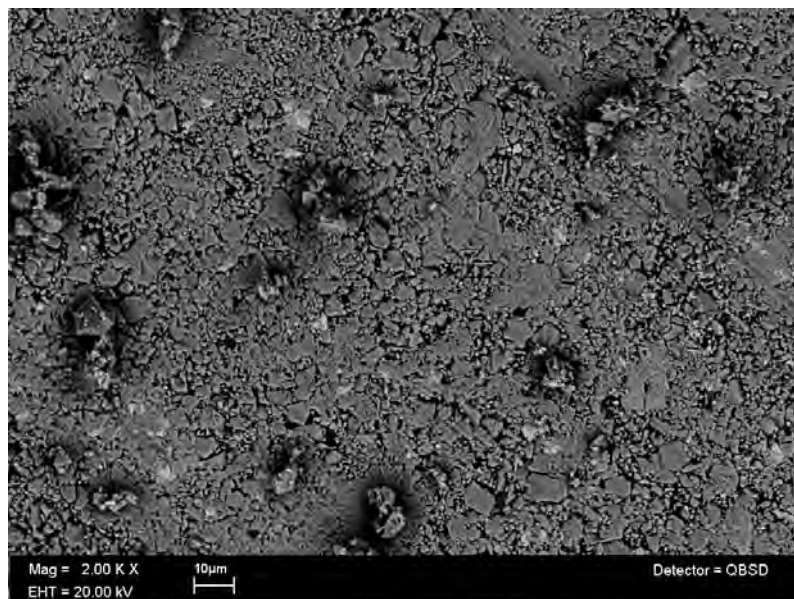
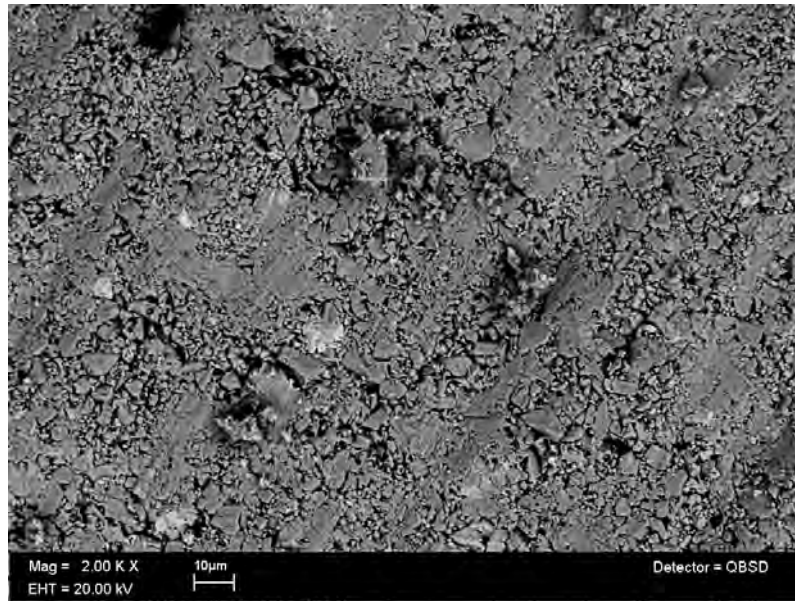


Figura B.7: Micrografía de SEM, modo BSE de la muestra R2 $x = 0.15$ 

B.2. Modo de electrones retrodispersados (BSE) muestra en grano

Las micrografías presentadas en esta sección fueron tomadas de las muestras en grano, utilizando el modo de electrones retrodispersados. Es posible apreciar la distribución del tamaño de partícula.

Figura B.8: *Micrografía de SEM, modo BSE de la muestra R1 $x = 0$*

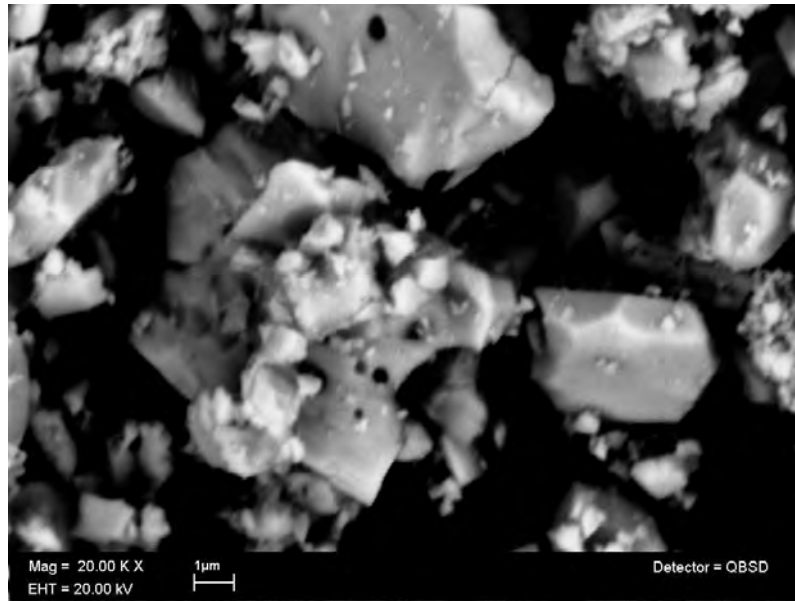


Figura B.9: *Micrografía de SEM, modo BSE de la muestra R1 $x = 0.05$*

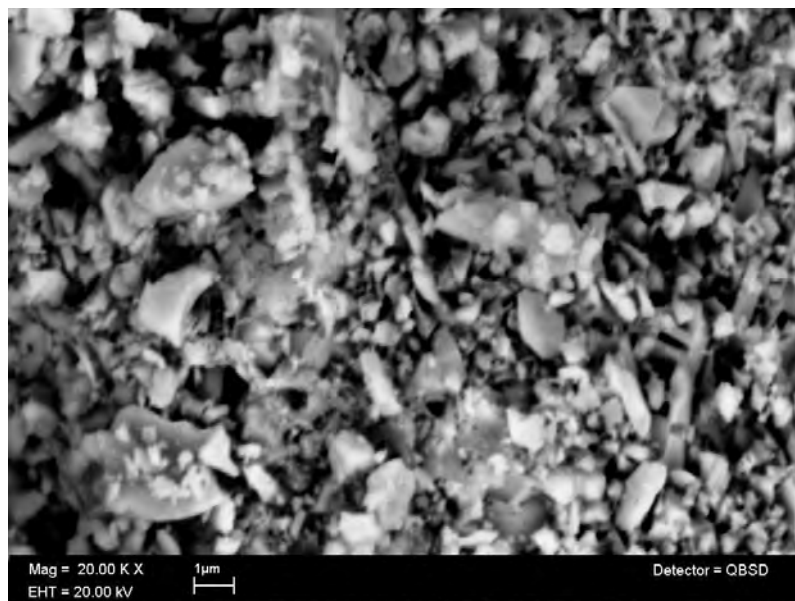


Figura B.10: Micrografía de SEM, modo BSE de la muestra R1 $x = 0.1$

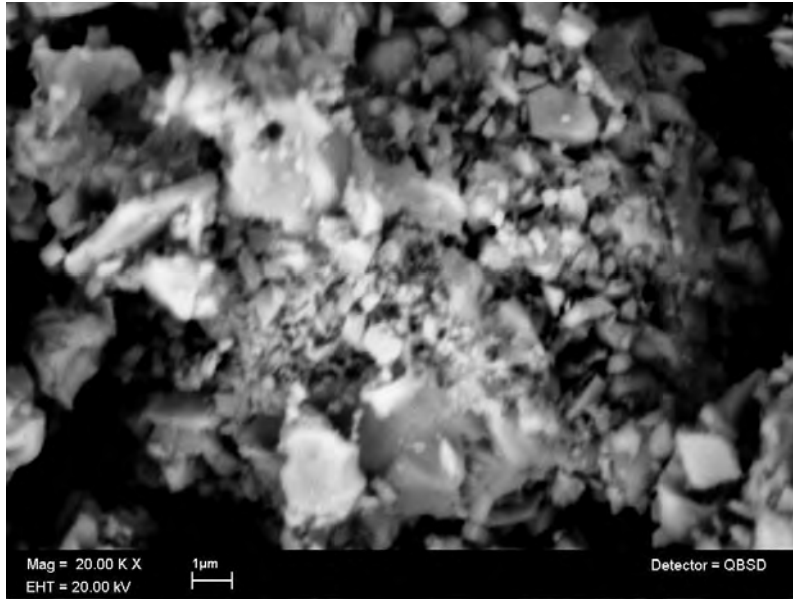


Figura B.11: Micrografía de SEM, modo BSE de la muestra R1 $x = 0.15$

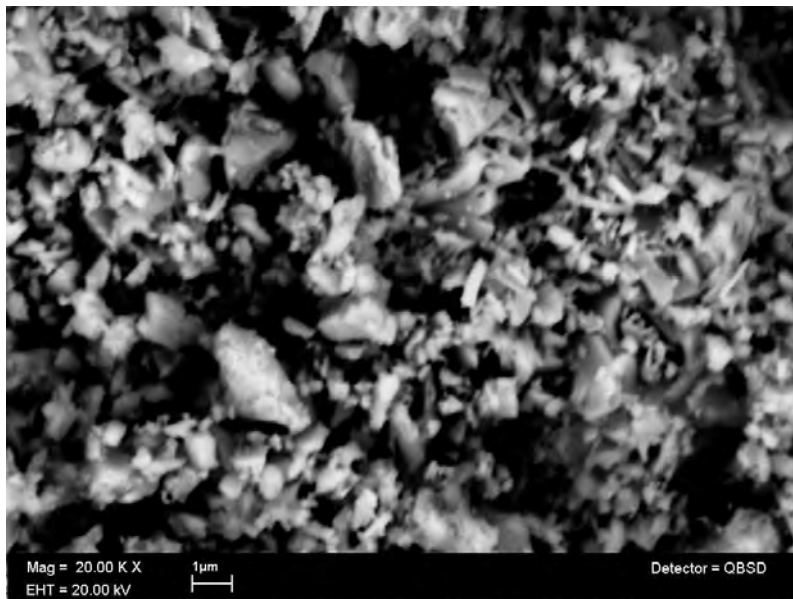


Figura B.12: Micrografía de SEM, modo BSE de la muestra R2 $x = 0.05$

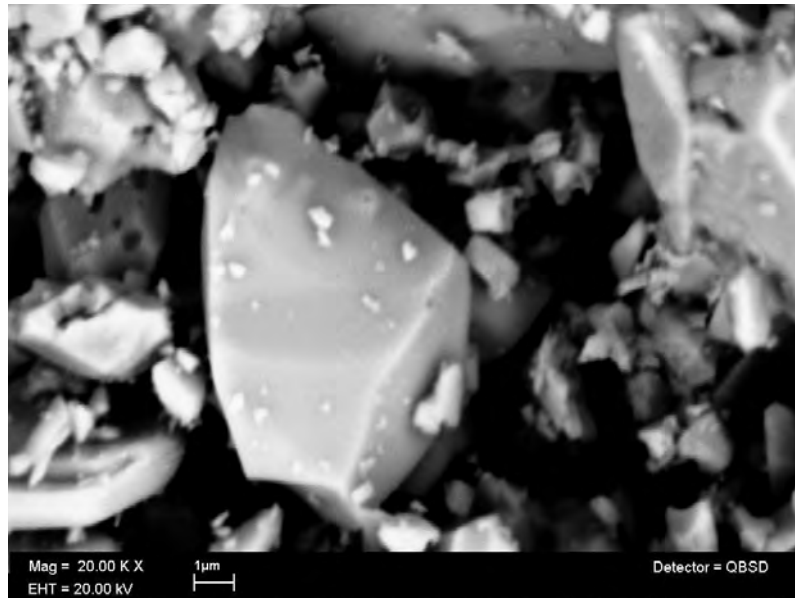


Figura B.13: Micrografía de SEM, modo BSE de la muestra R2 $x = 0.1$

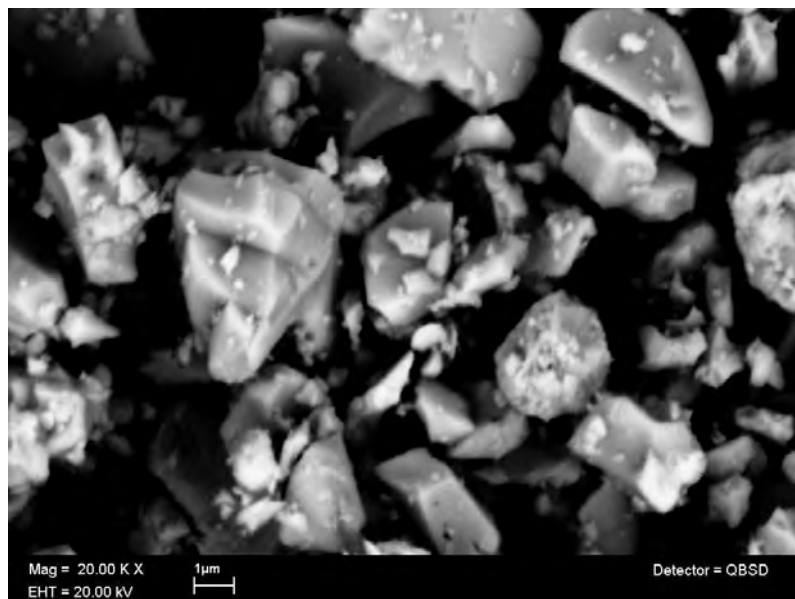
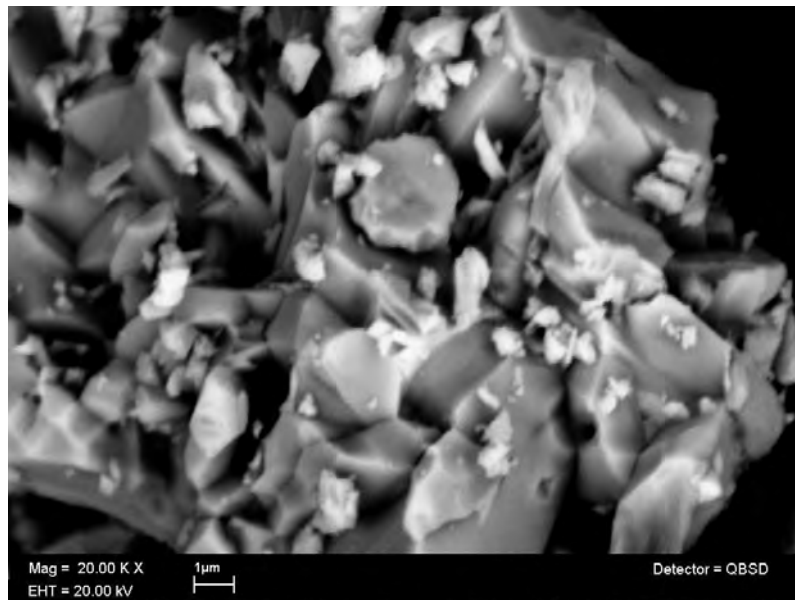


Figura B.14: Micrografía de SEM, modo BSE de la muestra R2 $x = 0.15$



Apéndice C

Resultados de espectroscopia de energía dispersiva de rayos x(EDS)

Se incluyen en éste apéndice sólo los resultados más representativos del estudio. Estos espectros son los realizados a las muestras con preparación en pastilla. Para realizar este estudio fue necesario analizar las muestras en el SEM modo BSE y analizar las secciones con diferente densidad electrónica.

Cada imagen tiene descrito en las notas si se midió una zona oscura o una clara.

De estos resultados se obtiene la confirmación con rayos x de que las muestras son principalmente $BiOCu_{1-x}S$ y además tienen una pequeña porción de Bi_2O_3 que corresponde a la zona clara de SEM. Después de saber esto se comparó el patrón de difracción de Bi_2O_3 y se vio que las pequeñas difracciones no identificables únicamente con DRX pertenecen al Bi_2O_3 .

Figura C.1: Espectro de energía dispersiva de rayos x de la muestra R1 $x = 0$

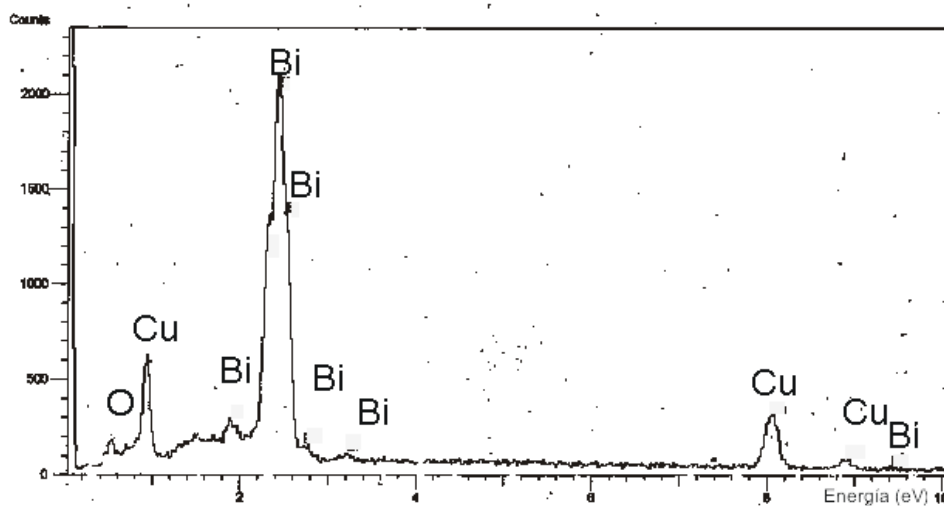


Figura C.2: Espectro de energía dispersiva de rayos x de la muestra R1 $x = 0.1$ zona oscura

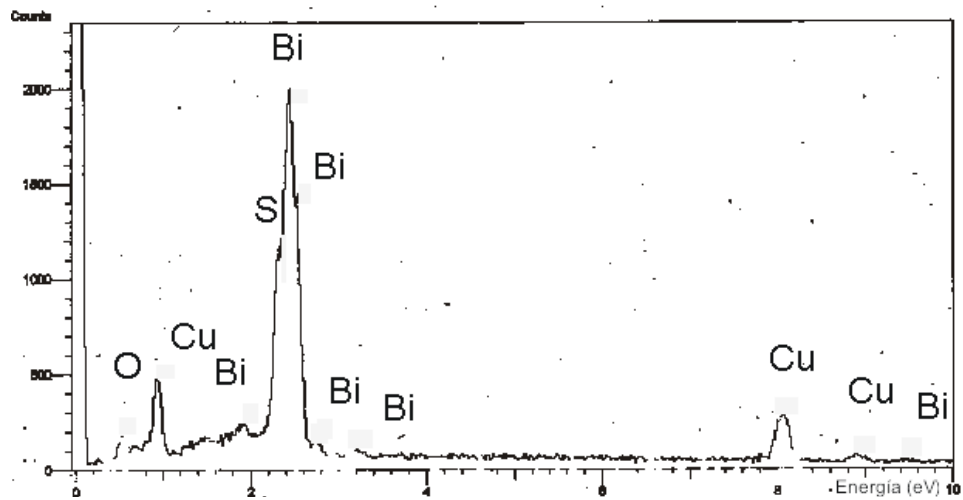


Figura C.3: Espectro de energía dispersiva de rayos x de la muestra R1 $x = 0.1$ zona clara

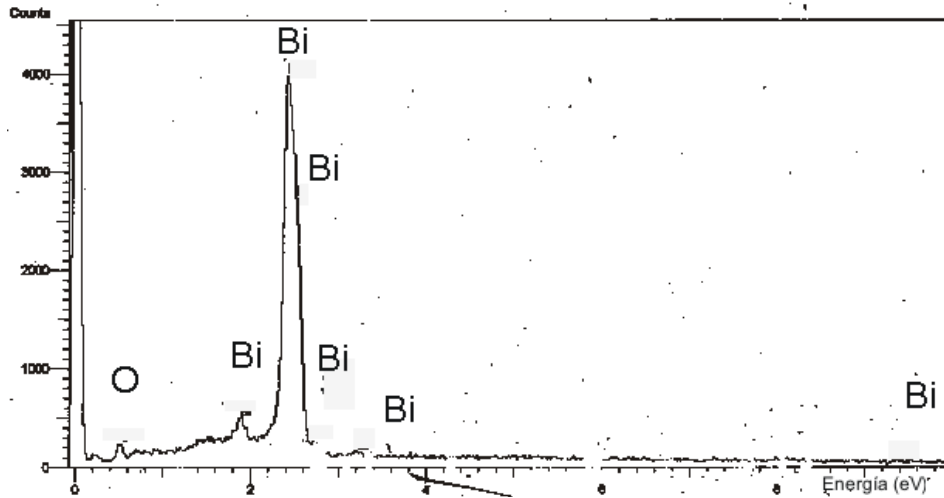


Figura C.4: Espectro de energía dispersiva de rayos x de la muestra R1 $x = 0.15$ zona oscura

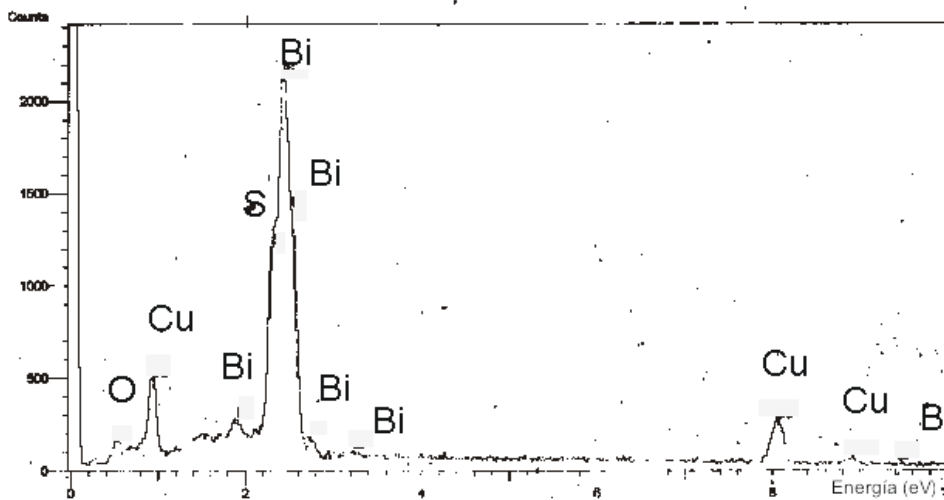
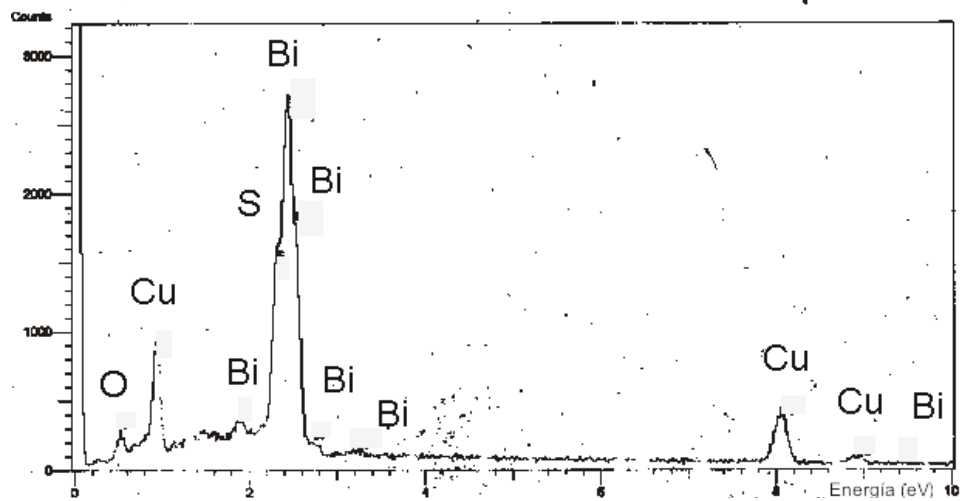


Figura C.5: *Espectro de energía dispersiva de rayos x de la muestra R2 $x = 0.15$ zona oscura*



Bibliografía

- [1] Blundell S. (2001) *Magnetism in condensed matter*, 1a ed New York, Oxford university press, 4-6.
- [2] Liang L. et al. *Type I Superconductivity in YbSb₂ Single Crystals* (2012) arXiv:1202.4772v1 [cond-mat.supr-con]
- [3] Poole C. (2001) *Handbook of Superconductivity*, 1st ed. San Diego, CA. USA, Academic press, 54-60.
- [4] Sydney B. (1985) *Solid state physics*, England Cambridge University Press 271-273.
- [5] Stewart J. (2001) *Intermediate electromagnetic theory*, World Scientific 382.
- [6] Bardeen et al. *Theory of Superconductivity* Physical review 108 (1957) 1175-1204
- [7] Cooper L. *Bound electron pairs in a degenerate fermi gas* Physical review 104 (1956) 1189-1190
- [8] Mattis D. (2006) *The theory of magnetism made simple*, Singapore, Fussland Offset printing, 2-3.
- [9] Sólyom J. (2007) *Fundamentals of the physics of solids*, Hungary, Springer, 449-452.
- [10] Boschow K. (2003) *Physics of magnetism and magnetic materials*, USA, Kluwer academic publishers, 3-6.
- [11] McElfresh M. (1994) *Fundamentals of magnetism and magnetic measurements*, San Diego CA, USA. Quantum Design.

- [12] Sinha, K, y Kakani, S.I.,(1989) *Magnetic superconductors. Recent developments*, Nova Science Publisher, inc., Nueva York. 4-20.
- [13] Won et al. *Pauli paramagnetism in d-wave superconductors* Physica B 281 (2000) 944-946
- [14] Matthias, B.T., Suhl, H. and Corenzwit, E. *Spin exchange in superconductors*, Physical Review Letters, 1, (1958), 92–94.
- [15] Kronmüller H. et al. (2007) *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials Vol 1: Fundamentals and Theory*, Buzdin A., *Magnetic Superconductors*. John Wiley and Sons, 1-20
- [16] Abrikosov, A.A (1988) *Fundamentals of the Theory of Metals* North Holland: Netherlands.
- [17] Kamihara Y., et al. *Communication Iron-Based Layered Superconductor $La[O_{1-x}F_x]FeAs$ ($x = 0.05 - 0.12$) with $T_c = 26K$* J. Am. Chem. Soc. 130, (2008) , 11, 3297.
- [18] Norman M. *High-temperature superconductivity in the iron pnictides* Physics 1, (2008), 21 [wwwhttp://link.aps.org/doi/10.1103/Physics.1.21](http://link.aps.org/doi/10.1103/Physics.1.21)
- [19] Haule, J. H. Shim, et al. *Correlated Electronic Structure of $LaO_{1-x}F_xFeAs$* Phys. Rev. Lett. 100, (2008), 226402.
- [20] V. I. Anisimov, D. M. Korotin et al. (2008) *Coulomb Parameter U and Correlation Strength in $LaFeAsO$* arXiv:0807.0547.
- [21] A. Ubaldini, E. Giannini, C. Senatore, D. van der Marel *$BiOCuS$: A new superconducting compound with oxypnictide-related structure*, Physica C 470 (2010) S356–S357.
- [22] Anand Pal, H. Kishan, V.P.S. Awana *Synthesis and Structural Details of $BiOCu_{1-x}S$ Possible New Entrant in a Series of Exotic Superconductors?* J Supercond Nov Magn 23 (2010) 301–304