



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
ALEACIONES SUPERCONDUCTORAS DEL
SISTEMA Bi-Pd

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO

P R E S E N T A :

FRANCISCO JAVIER DÁVILA MACÍAS



CDMX, 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dra. Cristina del Carmen Jiménez Curiel.

VOCAL: Dr. Marco Polo Jiménez Segura.

SECRETARIO: Dr. Roberto Escudero Derat.

1er. SUPLENTE: Dr. José Eduardo Barrios Vargas.

2do. SUPLENTE: Dr. Jesús Rodríguez Romero.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Instituto de Investigaciones en Materiales IIM UNAM.

ASESOR DEL TEMA: Dr. Roberto Escudero Derat.

SUPERVISOR TÉCNICO: M. en C. Ana Karla Bobadilla Valencia.

SUSTENTANTE: Francisco Javier Dávila Macías.

*"Debemos creer que estamos dotados para algo, y que alcanzaremos ese objetivo
cueste lo que cueste."
-Manya Sklodowska*

Agradecimientos

Quiero agradecer y dedicar este trabajo de tesis a mis padres y hermanos por todo su amor, paciencia y apoyo incondicional.

Al Dr. Roberto Escudero Derat por aceptarme como su alumno y guiarme en la elaboración de este proyecto.

A mis sinodales la Dra. Cristina del Carmen Jiménez Curiel y el Dr. Marco Polo Jiménez Segura por su valioso tiempo y enriquecedoras observaciones.

A la M. en C. Ana Bobadilla quien me apoyo como asesor técnico de esta tesis y de quien aprendí todo del laboratorio. Eres una mujer extraordinaria, a quien admiro muchísimo y sin tu apoyo jamás podría haber terminado esta tesis.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, la Facultad de Química y el Instituto de Investigaciones en Materiales por brindarme una excelente formación y el espacio para desarrollar este trabajo.

A CONACYT por la beca de ayudante de investigador que me fue otorgada durante tres años.

Al Dr. Carlos Reyes, Dr. David Ley, Dr. Gabriel Lara, Dr. Carlos Ramos y la Dra. Lourdes Bazan por su asesoría y apoyo técnico.

Al Dr. Rodolfo López Romero por su amistad, consejos y correcciones las cuales fueron clave para terminar este trabajo.

A mis compañeros de laboratorio, Esmeralda Martínez, Amaranta Castro, Sebastián Hernández, Isaac Tellez, Monse Negrete por tantos buenos momentos y todos sus comentarios.

A mis amigos, Enrique Rocha, Paulina Buendía, Eva Martínez, Jovanni Romero, Mauricio Solís, Rubí Urrutia, Sandra Cruz, Daniela Ponce, Enrique López, Enrique Ordaz, Erik Toledo, Jorge del Ángel, Magdalena Rodríguez, Oscar Guzmán, Rubén Gutiérrez, Vanesa Valle y Ximena Larrinaga, por escucharme y acompañarme en este largo y difícil camino.

A mis abuelitas, Elena Ocadiz y Anabel Saldivar por tanto amor, apoyo y comida. Finalmente a mi abuelo, Serafín Dávila por enseñarme a disfrutar la vida y el valor de la perseverancia, te extraño y espero que estés orgulloso de mi.

Resumen

El presente trabajo tiene como objetivo principal establecer las condiciones para la síntesis de aleaciones superconductoras del sistema Bi-Pd y caracterizarlas de manera estructural y magnética. Con este fin, se realizó la síntesis en estado sólido de las fases β BiPd, β Bi₂Pd, γ Bi₃Pd₅ y su caracterización mediante técnicas como difracción de rayos X en polvo (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y de manera magnética, midiendo la susceptibilidad magnética de las muestras en función de la temperatura (MH). Con base en los resultados experimentales obtenidos se determinó que es necesario un tratamiento térmico específico para cada una de las fases, proporciones estequiométricas de sus componentes y un templado con nitrógeno líquido, lo cual resulta en las fases sin impurezas. Mediante la caracterización con SEM se observa que las muestras sintetizadas presentan una superficie homogénea y laminar. Finalmente se determinó la temperatura crítica (T_c) para cada una de las fases, obteniéndose un valor de 5.40 ± 0.05 K para la fase β Bi₂Pd, 3.80 ± 0.05 K para la fase β BiPd y 4.0 ± 0.1 K para la fase γ Bi₃Pd₅.

Índice general

1. Introducción.	1
2. Marco Teórico.	3
2.1. Superconductividad.	3
2.1.1. Teoría de London.	4
2.1.2. Teoría Ginzburg-Landau.	5
2.1.3. Teoría BCS.	6
2.1.4. Superconductividad no convencional.	8
2.2. Sistema Bi-Pd.	9
2.2.1. α Bi ₂ Pd y β Bi ₂ Pd.	11
2.2.2. α BiPd y β BiPd.	12
2.2.3. γ (Bi ₃ Pd ₅).	12
2.2.4. Bi ₂ Pd ₅	13
2.2.5. Bi ₁₂ Pd ₃₁	14
2.2.6. α BiPd ₃ y β BiPd ₃	14
2.3. Superconductividad en el sistema Bi-Pd.	15
3. Procedimiento experimental.	17
3.1. Síntesis en estado sólido.	18
3.2. Síntesis de β Bi ₂ Pd.	19
3.3. Síntesis de β BiPd.	20
3.4. Síntesis de Bi ₃ Pd ₅	21

4. Caracterización.	22
4.1. Difracción de rayos X.	22
4.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).	25
4.3. Caracterización magnética.	27
4.3.1. Medidas magnéticas.	28
5. Resultados y análisis.	30
5.1. Difracción de rayos X.	30
5.1.1. Sistema β Bi ₂ Pd.	30
5.1.2. Sistema β BiPd.	34
5.1.3. Sistema γ Bi ₃ Pd ₅	36
5.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM).	37
5.2.1. Bi ₂ Pd.	37
5.2.2. β BiPd.	38
5.2.3. γ Bi ₃ Pd ₅	39
5.3. Medidas magnéticas.	40
5.3.1. β Bi ₂ Pd.	41
5.3.2. β BiPd.	43
5.3.3. γ Bi ₃ Pd ₅	44
6. Conclusiones.	45
A. Historia de la superconductividad.	46
B. Sólidos metálicos.	50
B.1. Teoría de bandas.	51
C. Estructura cristalina de las aleaciones.	53
C.1. β Bi ₂ Pd	53
C.2. β BiPd	54
C.3. Bi ₃ Pd ₅	55

Índice de figuras

2.1. Formación de los pares de Cooper.	7
2.2. Diagrama de fases del sistema Bi-Pd	10
2.3. Estructura cristalina de las fases α Bi ₂ Pd (izquierda) y β Bi ₂ Pd (derecha).	11
2.4. Estructura cristalina de las fases α BiPd (izquierda) y β BiPd (derecha).	12
2.5. Estructura cristalina de la fase γ Bi ₃ Pd ₅	13
2.6. Estructura cristalina de las fase Bi ₂ Pd ₅	13
2.7. Estructura cristalina de las fase Bi ₁₂ Pd ₃₁	14
2.8. Estructura cristalina de las fase α BiPd ₃	14
3.1. Diagrama de fases binario del sistema Bi-Pd en el que se identificaron las fases sintetizadas.	17
3.2. Muestra sellada a vacío en tubo de cuarzo.	19
3.3. Tratamiento térmico utilizado en la síntesis de la fase Bi ₂ Pd.	19
3.4. Tratamiento térmico utilizado en la síntesis de la fase BiPd.	20
3.5. Tratamiento térmico utilizado en la síntesis de la fase Bi ₃ Pd ₅	21
4.1. Formación de rayos X	23
4.2. Representación gráfica de la ley de Bragg	24
4.3. Geometría en un difractómetro de rayos X	24
4.4. Primer microscopio electrónico de barrido desarrollado por Manfred von Ardenne en 1938.	25
4.5. Diagrama del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido (SEM).	26

5.1. Comparación de los resultados de difracción de rayos X de las muestras de composición 2:1 (Bi_2Pd)	31
5.2. Difractograma de la muestra templada en nitrógeno líquido de Bi_2Pd comparado con la carta cristalográfica β Bi_2Pd [ICDD-00-030-0191] en color rojo.	32
5.3. Refinamiento Rietveld de la fase Bi_2Pd	33
5.4. Difractograma una de las muestras con composición 1:1 (BiPd) comparado con la carta cristalográfica β BiPd [ICDD-01-073-8405] en color azul.	34
5.5. Refinamiento Rietveld de la fase BiPd	35
5.6. Difractograma de una de las muestras sintetizadas de la fase Bi_3Pd_5 comparada con la carta cristalográfica ICDD [01-074-5509].	36
5.7. Micrografías obtenidas a partir SEM de las muestras sintetizadas para la fase β Bi_2Pd , a) SE, b) BSE y c) EDS.	37
5.8. Micrografías obtenidas a partir SEM de las muestras sintetizadas para la fase β BiPd , a) SE, b) BSE y c) EDS.	38
5.9. Micrografías obtenidas a partir SEM de las muestras sintetizadas para la fase γ Bi_3Pd_5 , a) SE, b) BSE y c) EDS.	39
5.10. Comparativa de las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura de las muestras de la fase Bi_2Pd	41
5.11. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura de la muestra de Bi_2Pd que fue templada con nitrógeno líquido.	42
5.12. Susceptibilidad magnética vs temperatura de la muestra correspondiente a la fase β BiPd medida con un campo aplicado de 10 Oe. . . .	43
5.13. Susceptibilidad magnética vs temperatura de la muestra correspondiente a la fase γ Bi_3Pd_5 medida con un campo aplicado de 10 Oe. . . .	44
B.1. Representación de un sólido metálico, las cargas positivas representan al núcleo de un átomo metálico mientras que los símbolos representan a los electrones deslocalizados.	50

B.2. Comparación de las brechas de energía en un metal, un semiconductor y un aislante.	52
C.1. Celda unitaria del sistema β Bi ₂ Pd construida a partir de poliedros. . .	53
C.2. Posiciones de los átomos de paladio en la celda unitaria de β Bi ₂ Pd. .	54
C.3. Celda unitaria del sistema β BiPd construida a partir de poliedros. . .	54
C.4. Posiciones de los átomos de bismuto (Izquierda) y paladio (derecha) en la celda unitaria de β BiPd.	55
C.5. Planos cristalográficos en la celda unitaria de la fase γ Bi ₃ Pd ₅	56
C.6. Celda unitaria propuesta para la fase γ Bi ₃ Pd ₅	57
C.7. Átomos de Bi en la celda unitaria propuesta para la fase γ Bi ₃ Pd ₅ . . .	57
C.8. Átomos de Pd en la celda unitaria propuesta para la fase γ Bi ₃ Pd ₅ . .	58
C.9. Tabla de comparación de las reflexiones en la fase Bi ₃ Pd ₅ reportados en la base de datos ICDD y los calculados para la estructura propuesta. .	59

Índice de tablas

2.1. Información cristalográfica del sistema Bi-Pd.	10
2.2. Composición y condiciones de estabilidad térmica para las fases del sistema Bi-Pd.	11
2.3. Fases superconductoras del sistema Bi-Pd	15
3.1. Condiciones de estabilidad térmica y composición en % de Pd para las fases sintetizadas.	18
5.1. Parámetros de red reportados para la fase β Bi ₂ Pd en la carta cristalográfica [ICDD-00-030-0191] y calculados a partir del refinamiento Rietveld.	33
5.2. Comparativa de los parámetros de red reportados para la fase β BiPd en la carta cristalográfica [ICDD-01-073-8405] con los calculados a partir del refinamiento Rietveld.	35

Capítulo 1

Introducción.

La superconductividad es un estado termodinámico de la materia en el cual algunos materiales como metales, aleaciones, compuestos orgánicos, semiconductores e incluso aislantes presentan cambios radicales respecto a sus propiedades eléctricas y magnéticas [1]. El estudio de las aleaciones superconductoras fue de gran interés en las décadas de los 50s y 60s [2] hasta el descubrimiento de los superconductores cerámicos de alta temperatura en 1986 [3]. Sin embargo, investigaciones recientes en sistemas de aleaciones como el Bismuto-Paladio (Bi-Pd) [4] han generado gran cantidad de información que podría ser útil para entender mejor el fenómeno de la superconductividad.

Se han identificado cinco fases superconductoras características dentro del sistema Bi-Pd [5, 6, 7] las cuales son: α BiPd, β BiPd, α Bi₂Pd, β Bi₂Pd y γ Bi₃Pd₅. Las fases α BiPd [8] y β Bi₂Pd [9] destacan particularmente debido a su carácter como superconductores no centrosimétricos (NCS) [10], ya que estos materiales son candidatos para presentar superconductividad topológica [11, 12] y aplicaciones en espintrónica [13].

Actualmente se conocen muy pocos superconductores NCS, muchos de ellos no son superconductores a presión ambiente y solo algunos han podido ser sintetizados como monocristales [14]. En sistemas como CePt₃Si o UIr estudiar la superconductividad es muy complicado debido a la fuerte correlación electrónica y a la coexistencia de magnetismo [15]. Una de las grandes ventajas de las aleaciones superconductoras del

sistema Bi-Pd, en comparación con otros superconductores NCS, es la alta pureza con la que se pueden obtener las muestras [16].

Debido a la gran importancia de obtener muestras monocristalinas de alta pureza en sistemas como Bi-Pd, para así entender mejor el fenómeno de la superconductividad, nuestro objetivo principal en este trabajo es determinar las condiciones de síntesis necesarias para obtener las fases superconductoras β BiPd, β Bi₂Pd y γ Bi₃Pd₅ sin la presencia de contaminantes o una mezcla de fases. Con esta finalidad, las muestras obtenidas serán caracterizadas de manera estructural y magnética.

Con el objetivo de exponer los resultados obtenidos, este trabajo de tesis está dividido de la siguiente manera: el capítulo 2 consiste en una breve introducción al fenómeno de la superconductividad, sus propiedades y los distintos modelos que han surgido para explicarla en estos más de 100 años desde su descubrimiento, además de esto también se presenta al sistema Bi-Pd, las distintas fases que lo conforman y las diferentes investigaciones acerca de sus propiedades superconductoras; en el capítulo 3 se describe el procedimiento experimental utilizado para la síntesis de las distintas fases y sus tratamientos térmicos; el capítulo 4 habla sobre la caracterización de los materiales, brindando una descripción de las técnicas y los equipos utilizados en este trabajo; el capítulo 5 expone los resultados obtenidos para las distintas fases, organizándolos conforme a las técnicas utilizadas y analizando cada uno de ellos; el capítulo 6 presenta de manera breve las conclusiones obtenidas de este trabajo; Finalmente los apéndices A, B y C sirven como un apoyo para profundizar más aun en temas relevantes para la comprensión de esta tesis, abordando respectivamente, la historia de la superconductividad, las propiedades de los sólidos metálicos y la estructura cristalina de las aleaciones sintetizadas.

Capítulo 2

Marco Teórico.

2.1. Superconductividad.

La superconductividad es una manifestación macroscópica del comportamiento cuántico de la materia por debajo de cierta temperatura, la cual se denomina temperatura crítica (T_c) [17]. Los materiales en el estado superconductor se caracterizan por presentar resistencia eléctrica nula y por expulsar campos magnéticos de su interior (efecto Meissner) [18].

Los superconductores poseen gran variedad de aplicaciones tecnológicas, desde su uso en líneas de conducción eléctrica con una eficiencia mayor al 99 %, motores, generadores, electroimanes y trenes de levitación magnética [19].

El descubrimiento de la superconductividad o supraconductividad, como fue denominada inicialmente por Heike Kamerlingh Onnes, es el resultado de un conjunto de investigaciones sobre el comportamiento de la materia y la licuefacción de los gases, las cuales comenzaron en la última década del siglo XVIII con los experimentos del científico holandés Martinus Van Marum [20] (Profundizaremos más sobre este tema en el apéndice A).

Años antes, el 10 de julio de 1908 Onnes y su grupo de trabajo fueron los primeros en licuar helio, convirtiendo así su laboratorio en la universidad de Leiden Holanda en el lugar más frío del mundo por unos instantes y venciendo al británico James Dewar en una carrera por licuar al último de los llamados "gases permanentes" [21] .

Una vez que pudieron obtener helio líquido de manera regular, Onnes y su equipo comenzaron a estudiar la resistencia eléctrica de los metales al ser sumergidos en dicho líquido. Decidieron trabajar con metales de la más alta pureza, para ello, Gilles Holst decidió aprovechar la experiencia que se tenía en el laboratorio de Leiden en la fabricación de resistencias de mercurio para su empleo como termómetros y utilizar como metal de prueba mercurio, el cual era previamente destilado varias veces para remover todas sus impurezas.

Finalmente, el 8 de abril de 1911 Onnes y su equipo de trabajo descubrieron la superconductividad tras medir la resistencia eléctrica del mercurio hasta los 3 K. Onnes escribió en sus notas "La medición de temperatura fue exitosa. La resistividad del mercurio es prácticamente cero"[21]. En 1913 Onnes recibió el premio nobel de física por "sus investigaciones sobre las propiedades de la materia a bajas temperaturas que condujeron, entre otras cosas, a la producción del helio líquido" [18].

Durante algunos años se pensó erróneamente que la superconductividad estaba definida únicamente como un flujo de electrones sin pérdida de energía y por lo tanto, que los superconductores son simplemente conductores perfectos, sin embargo, en 1933 Fritz Walter Meissner y Robert Ochsenfeld descubrieron que un material en el estado superconductor se convierte en un diamagneto perfecto. Este fenómeno es conocido como efecto Meissner y es considerado como una de las principales características de un material superconductor.

2.1.1. Teoría de London.

La primera teoría fenomenológica que explicó el efecto Meissner la desarrollaron en 1935 Fritz London junto con su hermano Heinz [22]. Los hermanos London postularon una ecuación que relaciona el campo magnético con la densidad de corriente eléctrica, la cual produce el apantallamiento de campos magnéticos estáticos y por lo tanto el efecto Meissner. Esta ecuación y otra que relaciona el campo eléctrico con una corriente acelerada de portadores se conocen actualmente como ecuaciones de London [18].

2.1.2. Teoría Ginzburg-Landau.

En 1950 se consigue dar un paso más en la comprensión del comportamiento de un superconductor cuando Vitaly Ginzburg desarrolla una teoría fenomenológica de la superconductividad basándose en la teoría de las transiciones de fase de segundo orden de Lev Landau [23]. Esta teoría describe la transición superconductor desde el punto de vista termodinámico y predice, por ejemplo, la cuantización del flujo magnético en un anillo superconductor donde circula corriente eléctrica. Además, permite determinar las longitudes características de un superconductor como lo son la longitud de penetración y de coherencia.

En 1957 el físico Alekséi Abrikósov [24][25], alumno de Landau, estudio la existencia de superconductores en los que la transición del estado superconductor al normal ocurre gradualmente al incrementar el campo magnético aplicado entre dos campos magnéticos críticos. Entre estos dos valores, el campo magnético penetra gradualmente en el superconductor y forma filamentos de flujo magnético rodeados por corrientes superconductoras. Estos filamentos o vórtices forman una red (generalmente con forma triangular), conocida como red de vórtices o red de Abrikósov. Debido a sus contribuciones en el campo de la superconductividad, Ginzburg y Abrikósov fueron reconocidos con el premio nobel de física en 2003.

Abrikósov predijo la existencia de superconductores en los cuales la longitud de coherencia debe ser mucho menor que la longitud de penetración. Determino que el parámetro de Ginzburg-Landau (k) para estos materiales debería ser $k > 1/\sqrt{2}$. Con base a los cálculos de Abrikósov y a su comportamiento ante la presencia de un campo magnético podemos clasificar a los superconductores en dos tipos (Tipo I y II).

En los superconductores tipo I, $k < 1/\sqrt{2}$, de tal forma que no es posible la formación de regiones normales en el interior del superconductor. En estos superconductores la magnetización incrementa conforme el campo magnético aplicado aumenta, de forma que en el interior de estos materiales el campo magnético es nulo hasta que alcanza un valor de campo magnético crítico (H_c), en el cual el material transita bruscamente al estado normal.

En cambio, en los superconductores tipo II, $k > 1/\sqrt{2}$, al aplicar un campo magnético externo, la magnetización aumenta conforme crece el campo magnético aplicado de modo que expulsan el campo magnético de su interior, hasta que llegan a un valor de campo magnético (H_{c1}) después del cual al superconductor le resulta energéticamente más favorable tener zonas normales en las que la densidad de pares de Cooper se vuelve cero y el flujo magnético penetra al material con un valor igual a un cuanto de flujo magnético Φ_0 . A este estado se le conoce como estado mixto o de vórtices y el material superconductor continuara en el hasta que a partir de un segundo valor del campo (H_{c2}) transite al estado normal.

2.1.3. Teoría BCS.

En 1957 surgió la primera teoría microscópica de la superconductividad llamada BCS en honor a sus autores, los físicos estadounidenses John Bardeen, Leon Cooper y John Schrieffer, quienes recibieron por ello el premio nobel de física en 1972 (para Bardeen era el segundo nobel de Física). Esta teoría logró explicar las propiedades físicas de la mayoría de los superconductores conocidos hasta entonces, algunos metales y aleaciones metálicas conocidos actualmente como superconductores convencionales. Gracias a esta teoría sabemos que la resistencia eléctrica nula y la expulsión del campo magnético son consecuencia de una transición de fase a un estado coherente de pares de electrones (llamados pares de Cooper) con espines antiparalelos, de tal forma que el espín total de dichos pares es cero (estado de espín singulete) y en un estado orbital con simetría esférica. Además, el estado superconductor está separado del normal por una brecha energética isotrópica, cuyo valor es independiente del momento relativo al centro de masa de los electrones que forman un par. El desarrollo de esta teoría avanzó de manera importante cuando Leon Cooper demostró que un gas de electrones es inestable ante la presencia de una interacción atractiva infinitesimal dando origen a la formación de pares de electrones. Dicha interacción atractiva proviene de las vibraciones cuantizadas de la red de átomos que forman un material, las cuales en ciertas condiciones pueden superar la repulsión coulombiana entre electrones.

En otras palabras, un electrón de conducción atrae a los iones positivos de la

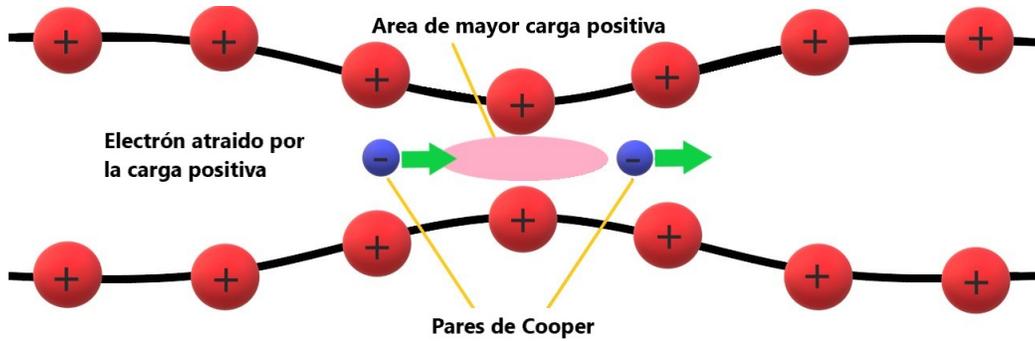


Figura 2.1: Formación de los pares de Cooper.

red atómica y la deforma, esta deformación local con carga positiva puede atraer a otro electrón cercano (Figura 2.1). Estas mismas vibraciones de la red cuantizadas, llamadas fonones, son las principales responsables de la resistencia eléctrica en los materiales y por eso metales como el oro y el cobre, en los que la interacción electrón-fonón es pequeña, son buenos conductores y solo se vuelve superconductores a temperaturas muy bajas. La primera evidencia experimental de que los fonones participan en la aparición de la superconductividad se debe a Emmanuel Maxwell, quien en 1950 mostró que la temperatura crítica (T_c) del mercurio es proporcional a la raíz cuadrada del inverso de la masa de los isótopos (M) que fueron utilizados en diferentes muestras (ecuación (2.1)).

$$M^\alpha T_c = \text{const} \quad (2.1)$$

Donde α es $\approx 1/2$, como se observa en algunos superconductores, pero no en todos.

Posteriormente, en 1960, Ivar Giaever, quien trabajaba en el laboratorio de investigación de General Electric, midió el tunelaje (fenómeno cuántico por el cual una partícula puede atravesar una barrera de potencial) de electrones entre un metal en estado normal y un superconductor, así como entre dos superconductores separados por una delgada capa de material aislante y logró determinar el valor de la brecha de energía superconductor de algunos metales superconductores. La brecha de energía superconductor a $T = 0$ K, ($\varepsilon(0)$) es:

$$2\varepsilon(0) \frac{2\hbar\omega(q)}{\sinh[1/\rho(E_F)U]} = 3.52k_B T_c \quad (2.2)$$

Donde $\rho(E_F)$ es la densidad de estados electrónicos por unidad de energía por espín de energía en la energía de Fermi (E_F), k_B es la constante de Boltzman, $\hbar\omega(q)$ es la energía promedio del fonón, U es la fuerza de atracción entre pares de electrones y T_c es la temperatura de transición superconductor.

2.1.4. Superconductividad no convencional.

El desarrollo de la teoría BCS fue de gran importancia para la comprensión de la superconductividad, sin embargo, esta teoría no explica de manera satisfactoria todos los materiales en el estado superconductor.

Fue hasta 1975 con el trabajo de Anthony Leggett [26] que inició la era de la superconductividad no convencional. Debido a esto, el descubrimiento de la superfluides en ^3He por Osheroff, Richardson y Lee se convirtió en el primer ejemplo de pares de Cooper no convencionales [27]. Estos pares de Cooper no convencionales se caracterizan por tener menor simetría y por contar con una configuración de espín triplete, por lo que a estos superconductores se les denomina como no convencionales. En materiales cuya estructura carece de simetría de inversión, se produce un acoplamiento espín-orbita antisimétrico (ASOC por sus siglas en ingles). Este ASOC produce una división respecto al espín de las bandas de energía, generando en consecuencia una mezcla de pares espín-singulete y espín-triplete en compuestos no centrosimétricos, esta mezcla de pares es uno de los indicadores de superconductividad no convencional [28].

2.2. Sistema Bi-Pd.

El bismuto (Bi) es un semimetal de color gris, se encuentra en el grupo XV y posee una red cristalina romboédrica y un grupo espacial R3m. La configuración electrónica del bismuto es $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$ y es el elemento más diamagnético de la tabla periódica [29]. El bismuto no es un elemento superconductor a menos que sea sometido a presiones de 9 GPa. Sin embargo, al formar aleaciones binarias con casi todos los elementos de la tabla periódica (excepto por los Halógenos y Gases nobles.), se producen materiales superconductores [2].

Por otro lado el paladio (Pd) es un metal de color plateado descubierto en 1803 por William Hyde, es un metal de transición del grupo VIII con configuración electrónica $[\text{Kr}] 4d^{10}$ y estructura cubica centrada en las caras (FCC). El paladio no es superconductor, aunque mediante cálculos teóricos se predice que bajo condiciones de presión de 50 GPa este tendría una $T_c = 0.514$ K [30]. Una de las propiedades más interesantes del Pd es su capacidad para absorber hasta 900 veces su volumen de hidrógeno [31]. Este hidrógeno ocupa los sitios intersticiales en la celda FCC de Pd generando el compuesto PdH [32].

El uso de Bi como solvente del uranio en metalurgia nuclear, así como la aplicación de aleaciones del sistema Bi-Pd en soldaduras metálicas libres de plomo hicieron de este sistema de gran relevancia durante la década de los 50s[33].

El diagrama de fases del sistema bismuto paladio (Figura 2.2) está conformado principalmente por los resultados de análisis térmico reportados por parte del físico ruso N.N Zhuravlev [34], análisis metalográficos [35] y los datos de difracción de rayos X de Bi_2Pd [36] recopilados en 1994 por H. Okamoto [7], con base en estos estudios se identifican 8 distintas fases cuya información cristalográfica se presentan a continuación (Tabla 2.1).

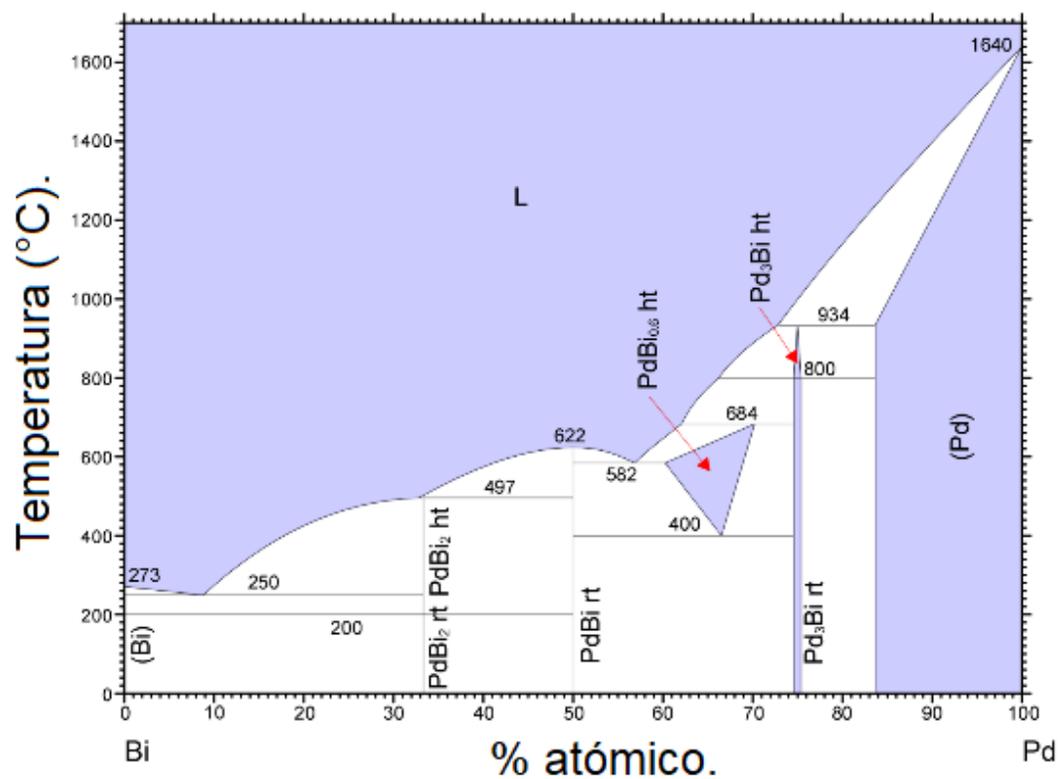


Figura 2.2: Diagrama de fases del sistema Bi-Pd

Fase	Estructura Cristalina	Grupo espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Ángulo β
α Bi ₂ Pd	Monoclónica	C2/m	12.74	4.29	5.67	$\beta = 102.87^\circ$
β Bi ₂ Pd	Tetragonal	I4/mmm	3.36	3.36	12.98	-
α BiPd	Monoclónica	P2 ₁	7.20	10.66	8.70	$\beta = 89.70^\circ$
β BiPd	Ortorrómbica	Cmc2 ₁	7.20	10.66	8.70	-
γ Bi ₃ Pd ₅	Hexagonal	P63/mmc	7.77	7.77	5.86	-
Bi ₂ Pd ₅	Monoclónica	C2/m	14.43	5.78	6.75	$\beta = 119.04^\circ$
Bi ₁₂ Pd ₃₁	Hexagonal	R3	7.81	7.81	42.60	-
α BiPd ₃	Ortorrómbica	Pmma	9.39	5.75	4.95	-

Tabla 2.1: Información cristalográfica del sistema Bi-Pd.

En la Tabla 2.2 se presentan las condiciones de estabilidad térmica y la composición en porcentaje atómico de Pd para cada una de las fases de sistema Bi-Pd, esta información es de gran utilidad para definir las regiones de estabilidad de los materiales y las transiciones de fase en el sistema.

Fase	Composición en % Pd	Condiciones de estabilidad
α Bi ₂ Pd	33.3	0-390 °C
β Bi ₂ Pd	33.3	380-485 °C
α BiPd	50	0-390 °C
β BiPd	50	210-618 °C
γ Bi ₃ Pd ₅	62.5	380-683 °C
Bi ₂ Pd ₅	71.3	0-550 °C
Bi ₁₂ Pd ₃₁	72	550-605 °C
α BiPd ₃	75	0-800 °C

Tabla 2.2: Composición y condiciones de estabilidad térmica para las fases del sistema Bi-Pd.

2.2.1. α Bi₂Pd y β Bi₂Pd.

En esta zona se presentan dos formas polimórficas cuya temperatura de transición es aproximadamente 380 °C [35], la fase α , llamada comúnmente froodita posee una estructura monoclinica, con grupo espacial $C2/m$ y parámetros de red $a = 12.74$ Å, $b = 4.25$ Å y $c = 102.59$ Å, con un ángulo $\beta = 102.59$ °. Por otro lado, la fase β también llamada urvantsevita, posee una estructura tetragonal con grupo espacial $I4/mmm$ y parámetros de red $a = 3.362$ Å y $c = 12.983$ Å [5].

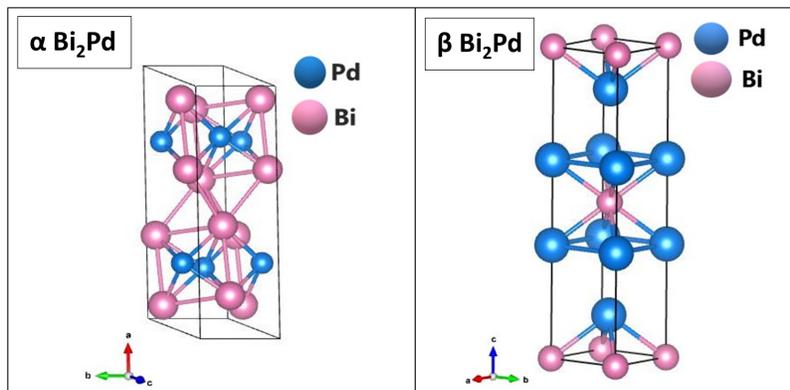


Figura 2.3: Estructura cristalina de las fases α Bi₂Pd (izquierda) y β Bi₂Pd (derecha).

2.2.2. α BiPd y β BiPd.

Este sistema presenta una baja temperatura de transición polimórfica (280 °C), la fase α , también conocida como sobolevskita, posee una estructura monoclinica con grupo espacial $P21$ y parámetros de red $a = 7.2 \text{ \AA}$, $b = 10.66 \text{ \AA}$ y $c = 8.708 \text{ \AA}$ y un ángulo $\beta = 89.7^\circ$ [37]. La fase β llamada comúnmente polarita posee una estructura ortorrómbica y un grupo espacial $Cmc2_1$ con parámetros de red $a = 8.7070 \text{ \AA}$, $b = 7.2030 \text{ \AA}$ y $c = 10.6620 \text{ \AA}$ [35].

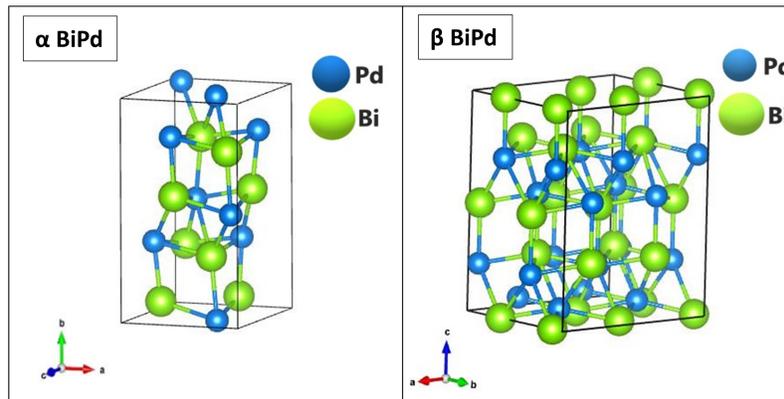


Figura 2.4: Estructura cristalina de las fases α BiPd (izquierda) y β BiPd (derecha).

2.2.3. γ (Bi_3Pd_5).

Existen estudios contradictorios para la fase γ [36] [6], por un lado se han reportado la existencia de una fase tipo NiAs y otra fase de menor simetría a menor temperatura [38], mientras que otros autores reportan que la fase gamma presenta un rango de solubilidad bastante extenso ($\approx 60-70\%$ de Pd) y una descomposición en las fases α BiPd y BiPd_3 por debajo 400 °C [5]. para tratar de aclarar esto se realizó un nuevo estudio [6] donde se analizaron muestras de composición Bi_3Pd_5 las cuales fueron tratadas a diferentes temperaturas confirmando así la descomposición eutéctoidal previamente reportada [5], sin embargo, existe aún controversia sobre la existencia de una forma de Bi_3Pd_5 de baja temperatura debido a que hasta el momento no hay resultados contundentes sobre su estructura cristalina o límite de fase.

La fase γ reportada [6] posee una estructura hexagonal de grupo espacial $P63/mmc$ y parámetros de red $a = 4.48 \text{ \AA}$ y $c = 5.86 \text{ \AA}$.

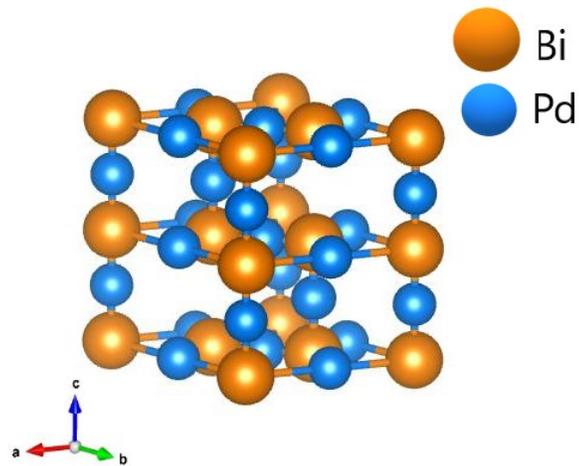


Figura 2.5: Estructura cristalina de la fase γ Bi_3Pd_5 .

2.2.4. Bi_2Pd_5 .

La fase Bi_2Pd_5 posee una estructura monoclinica con grupo espacial $C2/m$ y parámetros de red $a = 14.43 \text{ \AA}$, $b = 5.78 \text{ \AA}$ y $c = 6.752 \text{ \AA}$ [36].

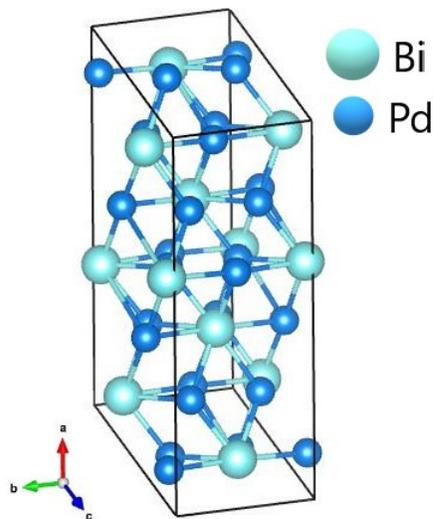


Figura 2.6: Estructura cristalina de las fase Bi_2Pd_5 .

2.2.5. $\text{Bi}_{12}\text{Pd}_{31}$.

A partir de los resultados del análisis de difracción de rayos X se determinó que esta fase está únicamente presente bajo composición estequiométrica y poseen en el caso de la fase $\text{Bi}_{12}\text{Pd}_{31}$ una estructura hexagonal con grupo espacial $R\bar{3}$ y parámetros de red $a = 7.809 \text{ \AA}$ y $c = 42.597 \text{ \AA}$.

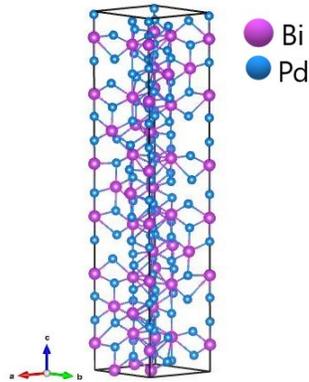


Figura 2.7: Estructura cristalina de las fase $\text{Bi}_{12}\text{Pd}_{31}$.

2.2.6. αBiPd_3 y βBiPd_3 .

Para este sistema la temperatura de transición de la fase α a β es de $\approx 800 \text{ }^\circ\text{C}$ [5], la fase αBiPd_3 presenta una estructura ortorrómbica y grupo espacial $oP16$ y parámetros de red $a = 9.393 \text{ \AA}$ $b = 5.752 \text{ \AA}$ y $c = 4.954 \text{ \AA}$, sin embargo, no hay datos acerca de la estructura cristalina del sistema βBiPd_3 [7].

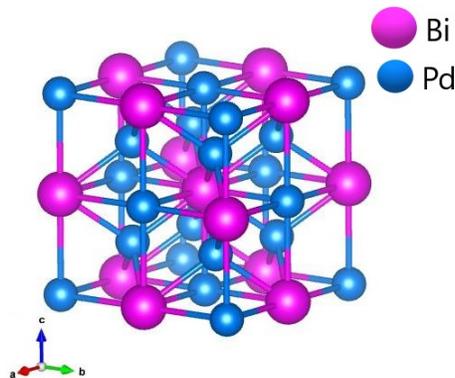


Figura 2.8: Estructura cristalina de las fase αBiPd_3 .

2.3. Superconductividad en el sistema Bi-Pd.

Las aleaciones superconductoras fueron de gran interés durante las décadas de los 50s y 60s, sistemas como el Bi-Pd fueron ampliamente estudiados durante esta época debido a la gran cantidad de fases superconductoras que presentan. Con base en los trabajos de Zhuravlev [5, 6] y Matthias [2] muchas de estas fases fueron identificadas y caracterizadas. Actualmente se conocen cinco distintas fases superconductoras dentro del sistema Bi-Pd, las cuales se muestran en la Tabla 2.3.

Fase	T_c (K)
α BiPd	3.8
β BiPd	3.8
α Bi ₂ Pd	1.73
β Bi ₂ Pd	5.4
γ Bi ₃ Pd ₅	3.7-4

Tabla 2.3: Fases superconductoras del sistema Bi-Pd

Recientemente el sistema Bi-Pd adquirió gran relevancia pues posee dos fases (α BiPd, β Bi₂Pd) con la peculiaridad de ser superconductores no centrosimétricos [4, 8, 9, 39, 40].

Los superconductores no centrosimétricos (NCS) son aquellos en que la ausencia de un centro de simetría provoca un gradiente de potencial asimétrico y en consecuencia un acoplamiento espín orbital antisimétrico (ASOC) [16]. El ASOC aumenta la degeneración en el espín lo cual permite una mezcla de estados acoplados espín-triplete y espín-singulete dentro del mismo canal orbital [15]. Además, se ha propuesto recientemente que estos superconductores NCS con fuerte acoplamiento espín-orbital son candidatos para presentar superconductividad topológica [11, 12] y aplicaciones en espintrónica [13]. Se conocen muy pocos superconductores no centrosimétricos (NCS), muchos de ellos no son superconductores a presión ambiente y solo unos pocos han podido ser sintetizados como monocristales [14]. La capacidad para sintetizar muestras monocristalinas de alta pureza de las aleaciones superconductoras del sistema Bi-Pd es la característica más relevante de estos materiales [16].

Objetivos

Objetivo general.

Establecer condiciones para la síntesis de las aleaciones superconductoras del sistema Bi-Pd y caracterizarlas de manera estructural y magnética.

Objetivos específicos.

- Sintetizar los superconductores β BiPd, β Bi₂Pd y γ Bi₃Pd₅.
- Caracterizar las muestras sintetizadas utilizando difracción de rayos X en polvo (XRD).
- Caracterizar las muestras sintetizadas utilizando microscopia electrónica de barrido (SEM).
- Caracterizar las muestras midiendo la susceptibilidad magnética de las aleaciones de Bi-Pd en función de la temperatura (MH).

Capítulo 3

Procedimiento experimental.

Para llevar a cabo la síntesis de las aleaciones superconductoras β Bi₂Pd, β BiPd y γ Bi₃Pd₅, es necesario determinar las proporciones estequiométricas ideales para cada una de las aleaciones en el diagrama de fases del sistema Bi-Pd. Un diagrama de fases es una representación gráfica de las fases y su composición presentes en un sistema en función de la temperatura, presión y composición[41].

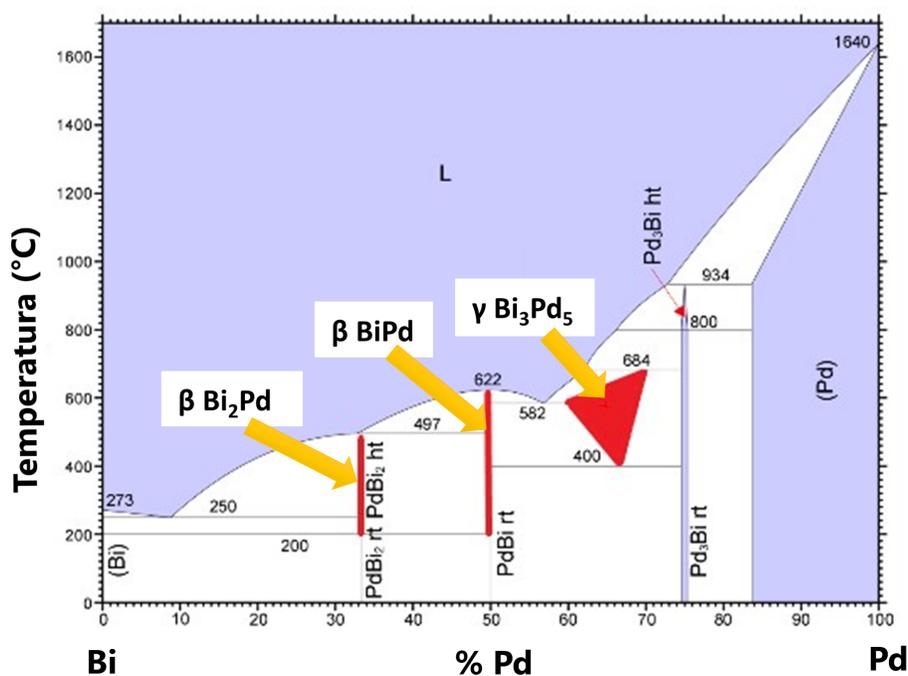


Figura 3.1: Diagrama de fases binario del sistema Bi-Pd en el que se identificaron las fases sintetizadas.

A partir del análisis del diagrama de fases del sistema Bi-Pd se determinaron las condiciones de estabilidad térmica y de composición necesarios para sintetizar cada una de las fases deseadas (Tabla 3.1).

Fase	Composición en % Pd	Condiciones de estabilidad
β Bi ₂ Pd	33.3	380-485 °C
β BiPd	50	210-618 °C
γ Bi ₃ Pd ₅	62.5	380-683 °C

Tabla 3.1: Condiciones de estabilidad térmica y composición en % de Pd para las fases sintetizadas.

3.1. Síntesis en estado sólido.

La síntesis en estado sólido también conocida como método cerámico es la técnica más antigua y ampliamente utilizada para la elaboración de sólidos metálicos esta consiste en provocar una reacción química entre los materiales de partida que se encuentran en estado sólido, mezclarlos, comprimirlos en una forma definida y luego calentarlos por periodos prolongados [42]. Con base en esto, la síntesis de nuestras fases superconductoras consiste en pesar cantidades estequiométricas en proporciones 2:1, 1:1 y 3:5 de bismuto (Sigma Aldrich, 99.99 %) y paladio (Sigma Aldrich, 99.999 %) en polvo, ambos elementos son mezclados dentro de un mortero de ágata utilizando acetona como medio dispersante hasta obtener un polvo gris uniforme. El polvo obtenido es colocado dentro de una empastilladora de acero inoxidable y se le aplica una presión de 3 MPa por 20 minutos para así obtener una pastilla de la mezcla de ambos elementos. La pastilla es colocada dentro de un tubo de cuarzo al cual se le aplica vacío y es sellado con ayuda de una llama de acetileno oxigenada como se muestra en la Figura 3.2, posteriormente la muestra será sometida a un tratamiento térmico específico para cada fase dentro de una mufla.

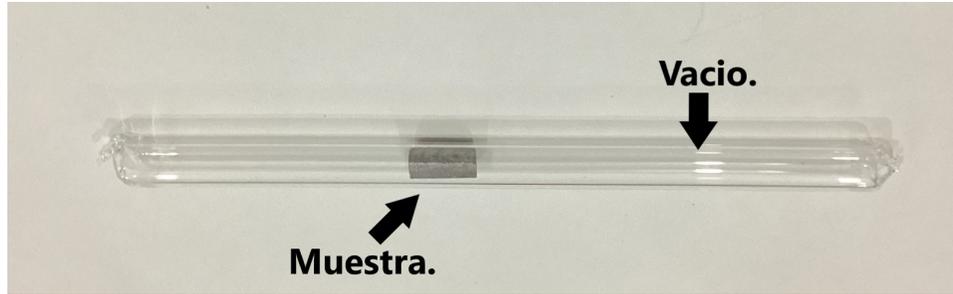
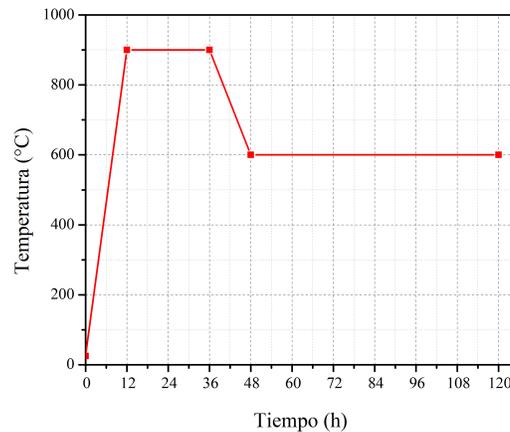


Figura 3.2: Muestra sellada a vacío en tubo de cuarzo.

3.2. Síntesis de β Bi_2Pd .

De acuerdo al diagrama de fase (Figura 3.1) existen dos formas polimórficas de la fase Bi_2Pd , la temperatura de transformación de la fase α a la β es de ≈ 390 °C, mientras que su temperatura de fusión es 485 °C como se puede ver en la Tabla 3.1.

El tratamiento térmico utilizado para las muestras de la fase β Bi_2Pd (Figura 3.3) consiste en calentar por 12 horas la muestra hasta llegar a los 900 °C, permanecer a esta temperatura por 24 horas y luego enfriar la muestra hasta 600 °C, para finalmente permanecer a esta temperatura por 72 horas. Al terminar el tratamiento térmico las muestras fueron sometidas a tres diferentes tratamientos finales; los primeros dos tratamientos consisten en someter las muestras a un cambio brusco de temperatura (Templado o Quenching) con nitrógeno líquido o agua, el tercer tratamiento consiste en dejar enfriar la muestra dentro de la mufla hasta llegar a temperatura ambiente.

Figura 3.3: Tratamiento térmico utilizado en la síntesis de la fase Bi_2Pd .

3.3. Síntesis de β BiPd.

Al analizar el diagrama de fase para Bi-Pd (Figura 3.1) podemos identificar una transformación polimórfica por debajo de los 210 °C en la cual la fase α BiPd de estructura monoclinica y grupo espacial $P2_1$ pasa a la fase β BiPd la cual posee una estructura ortorrómbica y un grupo espacial $Cmc2_1$.

El tratamiento térmico aplicado a las muestras es específico para obtener la fase beta (Figura 3.4) por lo que consiste en calentar las muestras durante 12 horas hasta 650 °C, mantener a esta temperatura por 12 horas y enfriar hasta 550 °C a un ritmo de 2 °C/h. Al terminar el tratamiento térmico la muestra es retirada y sometida a un proceso de templadas con nitrógeno líquido.

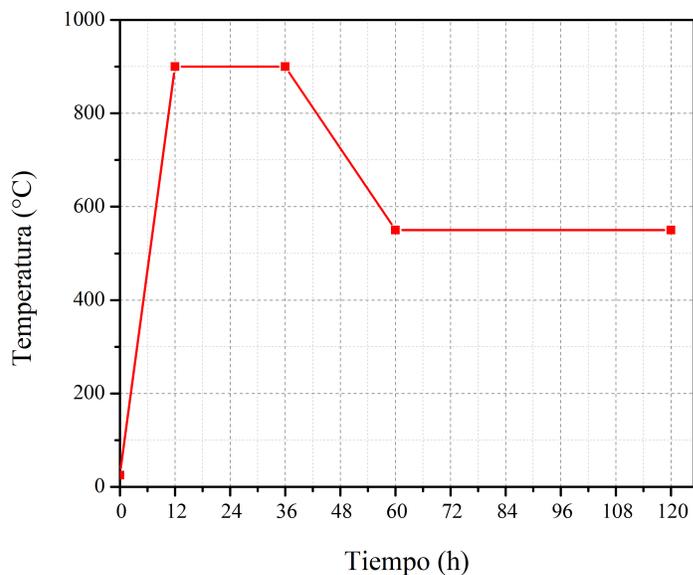


Figura 3.4: Tratamiento térmico utilizado en la síntesis de la fase BiPd.

3.4. Síntesis de Bi_3Pd_5 .

La muestra es sometida a un tratamiento térmico específico (Figura 3.5) calentándola por doce horas hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$ (por encima de la temperatura de fusión de Bi_3Pd_5 la cual es de $800\text{ }^\circ\text{C}$) y mantenida a esta temperatura por 24 horas, posteriormente es enfriada lentamente durante doce horas hasta $550\text{ }^\circ\text{C}$ y mantenida a esta temperatura por 72 horas. Al terminar el tratamiento térmico las muestras son templadas dentro de nitrógeno líquido.

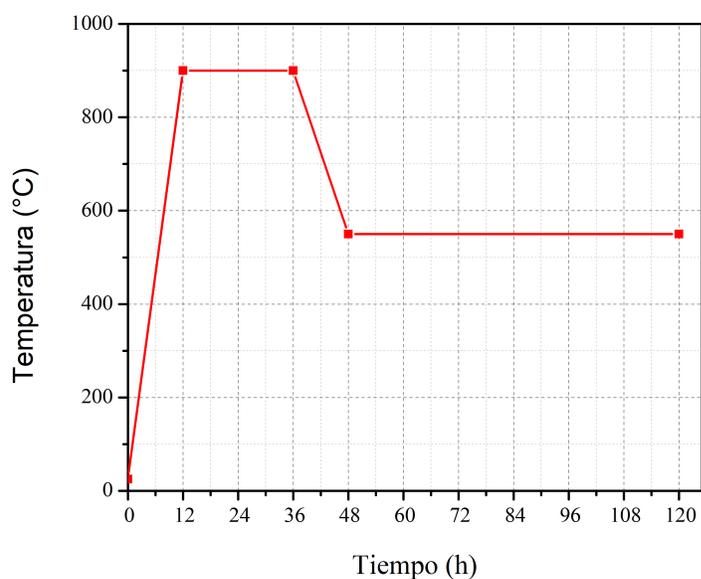


Figura 3.5: Tratamiento térmico utilizado en la síntesis de la fase Bi_3Pd_5 .

Capítulo 4

Caracterización.

La caracterización es una de las partes más importantes de cualquier investigación. A partir de la caracterización podemos obtener información acerca de la composición y estructura de un material (incluyendo sus defectos), lo cual es indispensable para la preparación, estudio y su posterior aplicación. Para caracterizar adecuadamente un material es necesario hacer uso de diversas técnicas que nos proporcionen información complementaria.

Nuestras muestras fueron caracterizadas de manera estructural y magnética para ello fue necesario el uso de técnicas como difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y de un magnetómetro el cual nos permitió medir la dependencia de la magnetización en función de la temperatura.

4.1. Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X (DRX por sus siglas en inglés) es una técnica experimental utilizada en el estudio y análisis de materiales cuya principal aplicación es la identificación cualitativa de la composición de una muestra cristalina.

Una forma de producir rayos X es acelerando electrones desde un cátodo, por medio de alto voltaje y hacerlos incidir sobre un blanco metálico (ánodo). Los electrones acelerados que poseen suficiente energía, chocan con los átomos del metal utilizado como blanco removiendo electrones de los niveles internos, ocasionando que los elec-

tronos de los niveles superiores cubran los lugares vacantes, emitiendo fotones de rayos X (Figura 4.1). Debido a que los rayos X tienen una frecuencia correspondiente a la diferencia de energía entre los dos niveles, también son llamados radiación característica. Los rayos X generados se utilizan para bombardear una muestra y obtener su patrón de difracción de rayos X [41].

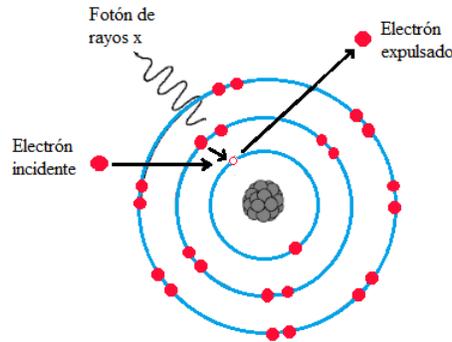


Figura 4.1: Formación de rayos X

Los rayos X incidentes en una muestra cristalina, cuyos átomos se encuentran agrupados de forma periódica y ordenada, son dispersados en todas direcciones produciendo fenómenos de interferencia, tanto constructiva como destructiva. La mayor parte de las dispersiones crean interferencias de tipo destructivo, cancelándose entre sí. Sin embargo, debido al orden periódico de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas se encuentren en fase y se refuercen mutuamente dando origen al fenómeno de difracción. Esto se cumple cuando los rayos X difractados por planos paralelos separados por una distancia “ d ”, presentan una diferencia de camino recorrido igual a un entero de la longitud de onda del haz incidente (Figura 4.2). Esto se traduce matemáticamente como la ley de Bragg (Ecuación 4.1).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.1)$$

Donde λ es la longitud de onda de los rayos X empleados, d es la distancia entre planos, n es un número entero que representa el orden de difracción de una familia de planos y θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos X con el plano.

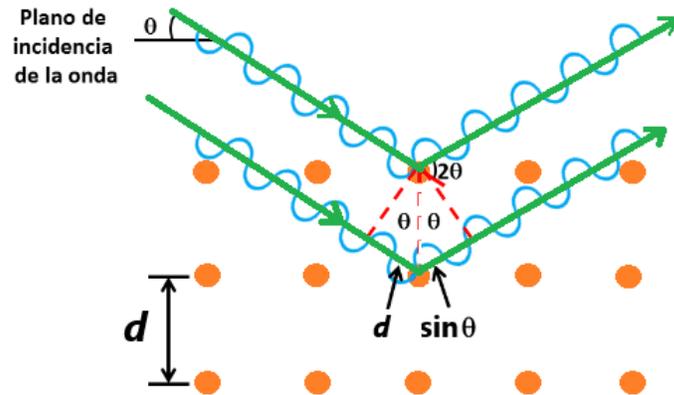


Figura 4.2: Representación gráfica de la ley de Bragg

El difractómetro de rayos X tiene un arreglo entre la fuente de rayos X, la muestra y el detector que se conoce como geometría Bragg-Brentano (Figura 4.3), la cual está construida en torno a un goniómetro de radio fijo. El haz de rayos X procedente del foco lineal del tubo incide sobre la muestra plana, situada en el eje del goniómetro y una rendija situada sobre el círculo del goniómetro re-enfoca el haz de rayos X difractado por la muestra dirigiéndolo hacia el detector, registrando la intensidad de los rayos X recibida frente al doble del ángulo de Bragg (2θ).

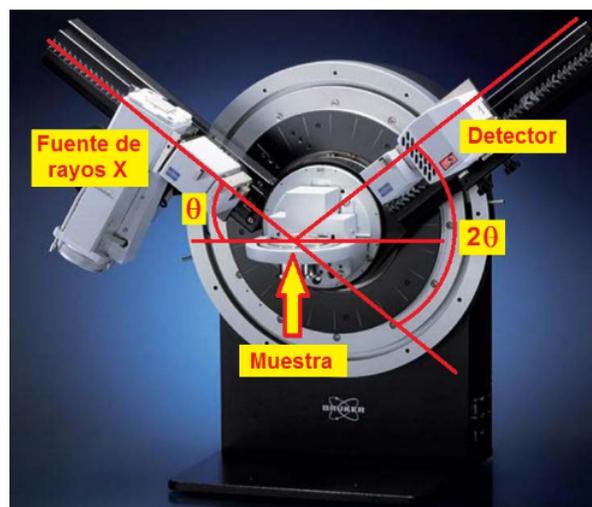


Figura 4.3: Geometría en un difractómetro de rayos X

Cada vez que se satisface la ley de Bragg, el haz primario se difracta desde la muestra hacia el detector, el cual, junto con los elementos electrónicos mide la intensidad de dicha radiación y la posición angular de la reflexión se despliega en el controlador. De esta manera se obtienen las cuentas de pulso que conforman el patrón de difracción de una muestra en polvo.

4.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Actualmente el microscopio electrónico de barrido (SEM por las siglas del inglés Scanning Electron Microscope) constituye una herramienta fundamental para la investigación ya que nos permite obtener información acerca de la topografía, estructura cristalina, composición química y comportamiento eléctrico de una superficie de aproximadamente $1 \mu\text{m}$ [43].

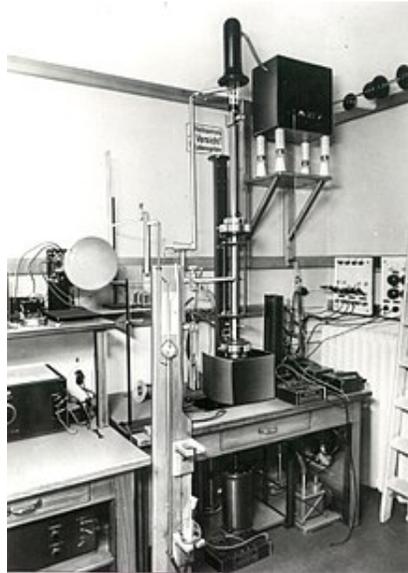


Figura 4.4: Primer microscopio electrónico de barrido desarrollado por Manfred von Ardenne en 1938.

El microscopio electrónico de barrido fue construido por el físico alemán Manfred von Ardenne en 1938 (Figura 4.4) y se distribuyó comercialmente en 1965 por la compañía británica Cambridge Instruments. El microscopio electrónico de barrido es un instrumento diseñado para estudiar, en alta resolución, la superficie de los sólidos

permitiéndonos obtener mayor información sobre la orientación cristalina, la composición química, la estructura magnética o el potencial eléctrico de algún material gracias a la utilización de señales provenientes de las interacciones de los electrones con los sólidos.

El funcionamiento del microscopio electrónico de barrido esta basado en barrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía y generar una imagen punto a punto de ella (Figura 4.5). Supongamos que tenemos una superficie a la cual bombardeamos con electrones. Los electrones emitidos en un punto son recolectados por medio de detectores apropiados y utilizados para modular la polarización de la rejilla de un tubo de rayos catódicos. De esta manera se establece una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones detectada y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del tubo. Si esta operación se repite varias veces y empezamos a barrer la muestra, esa imagen representará las características topográficas de la muestra punto a punto. Por lo tanto, la imagen en el monitor del microscopio electrónico de barrido es un mapa de las intensidades de los electrones emitidos por la superficie de la muestra en observación.

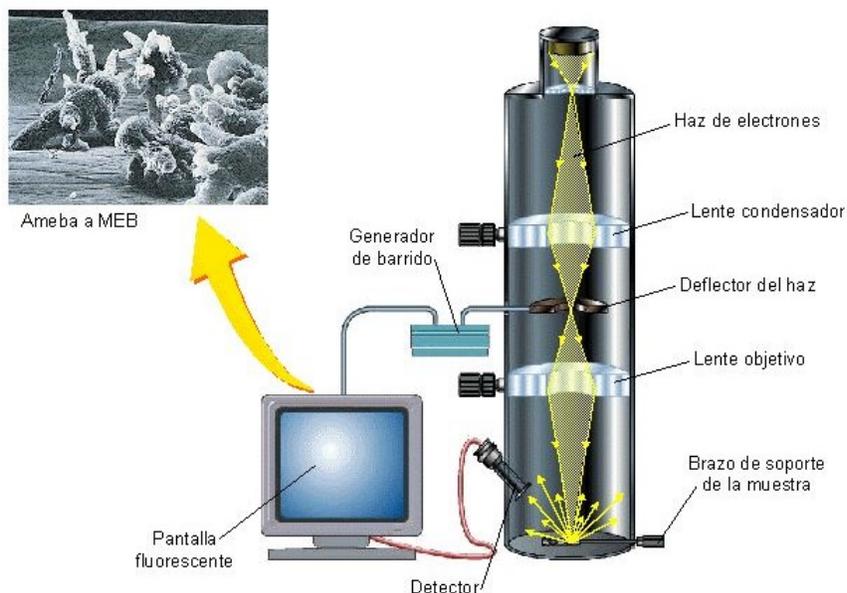


Figura 4.5: Diagrama del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

Cuando el haz de electrones (con un diámetro $D \approx 1$ nm) impacta en la muestra se generan varios tipos de señales, sin embargo, las señales recibidas en el detector colocado por encima de la superficie que golpea el haz electrónico no son confinadas a la superficie de la muestra, si no a un volumen dentro de ésta, puesto que el haz electrónico experimenta varias colisiones dentro del material antes de perder completamente su energía. Ya que el desparrame de estas colisiones semejan una botella esférica por debajo de la superficie, cuyo volumen se incrementa con la energía del haz y decrece con el número atómico del elemento que forma la muestra, las emisiones características serán bastante diferentes que las que puedan producir los elementos de la superficie. Los electrones retrodispersados, por ejemplo, provienen de una región que se encuentra a $0.5 \mu\text{m}$ por debajo de la superficie. Por otro lado, los electrones secundarios solo logran penetrar de 5 a 10 nm por debajo de la superficie de la muestra. La resolución que se logra con electrones secundarios para formar imágenes de la superficie de la muestra es mucho mayor. Por lo tanto, utilizaremos electrones secundarios para formar una imagen si queremos estudiar la superficie de la muestra.

4.3. Caracterización magnética.

El equipo utilizado para caracterizar nuestras muestras es conocido como magnetómetro, el cual está equipado con un dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID por las siglas en inglés de Superconducting Quantum Interference Devices) de la marca Quantum Design y modelo MPMS. Este equipo permite realizar medidas magnéticas a temperaturas desde 1.7 K hasta 400 K. El campo magnético es generado por una bobina superconductora que crea un campo máximo de 5.5 T. La sensibilidad en momento magnético es de 10^{-7} emu. La muestra se mueve hacia arriba y hacia abajo a través de cuatro espiras de hilo superconductor y gracias a un mecanismo transportador. Mientras que el porta muestras se desplaza por las bobinas, se mide la respuesta del SQUID al momento magnético de la muestra [44].

Los SQUID son dispositivos capaces de medir campos magnéticos muy débiles (del orden de 5 aT). Estos dispositivos fueron desarrollados a partir del trabajo de

Brian David Josephson en 1962 [45]. Josephson predijo que la corriente eléctrica fluye entre dos materiales superconductores separados por un aislante (a este arreglo se le conoce como juntas Josephson en su honor).

El mecanismo de medida se basa en la detección de los cambios de flujo magnético. Estos cambios se pueden utilizar para medir cualquier propiedad física relacionada con el flujo como el campo magnético, corriente, voltaje y susceptibilidad magnética. El elemento central de un SQUID es un anillo superconductor con una o dos uniones Josephson débiles.

4.3.1. Medidas magnéticas.

En un superconductor tipo I la corriente cerca de la superficie enmascara completamente el interior del material del campo magnético aplicado por encima de un campo llamado campo magnético crítico (H_c). Enmascarar el campo significa que nada del campo magnético aplicado penetra dentro del material y el superconductor actúa como un espejo magnético ($B = 0$ dentro del superconductor). Por encima del campo magnético crítico la gráfica de $M(H)$ es lineal teniendo la mayor pendiente negativa posible. Esta susceptibilidad magnética volumétrica es de un diamagneto perfecto ($\chi = -1/4 \pi$ en unidades CGS), el cual es un valor enorme comparado con otros materiales diamagnéticos.

Por encima de un campo magnético aplicado conocido como el campo magnético crítico inferior H_{c1} un superconductor tipo II se comporta como un superconductor tipo I. Sin embargo, cuando el campo magnético aplicado excede H_{c1} la magnetización comienza a disminuir en magnitud debido a la penetración del campo magnético en el material en la forma de vórtices de flujo. La magnetización continuara disminuyendo hasta un valor de campo magnético denominado campo crítico superior (H_{c2}).

En el H_{c2} y bajo campos magnéticos altos la superconductividad es suprimida y el sistema se vuelve normal (no superconductor).

Una cantidad importante en cada superconductor es la densidad de corriente crítica (J_c), y las medidas magnéticas puedan ser usadas para determinar cuanta supercorriente eléctrica (Una propiedad de transporte) puede ser transportada por el

superconductor. La relación entre la magnetización (M) y J_C es llamada modelo de estado y está determinado por:

$$J_c = sM/d \quad (4.2)$$

Donde d es el ancho de la muestra o el diámetro y la constante s es una constante que depende de la forma la cual tiene un valor $s = 10/\pi$ para una muestra rectangular infinita y $s = 15/\pi$ para una muestra cilíndrica. Esta ecuación tiene unidades de J_c en A/cm² (A/m² en el SI), M en G y d en cm.

Otra importante propiedad de los superconductores es la temperatura de transición superconductor (T_c). Esta es la temperatura a la cual un material va del estado superconductor al estado normal al ser calentado. T_c usualmente disminuye cuando H se incrementa.

Cuando un superconductor ideal es enfriado por debajo de su transición superconductor con un campo magnético muy pequeño aplicado a la muestra (Field Cooled, FC) el campo magnético será completamente expulsado del interior del superconductor a T_c . La expulsión del campo a T_c es conocida como efecto Meissner y es posible determinar la T_c mediante un gráfico de magnetización en función de la temperatura $M(T)$ en el punto que cambia la magnetización (M tiene valores negativos).

El blindaje magnético (Magnetic shielding) se mide enfriando primero la muestra a una temperatura por debajo de T_c , y aplicándole un campo magnético (La cual es llamada zero-field-cooled (ZFC)).

El blindaje superconductor es el resultado del apantallamiento de un volumen. El valor de la magnetización depende de la magnitud del campo aplicado, por lo tanto, se considera una susceptibilidad volumétrica (χ). En unidades cgs, un diamagnetismo perfecto o apantallamiento completo tiene un valor de $\chi = -1/4\pi$ [emu/cm³]. Otra forma de verlo es darse cuenta que $B = 0$ en la ecuación (4.3) requiere que $-4\pi M = H$ por lo tanto $M/H = -1/4\pi$. En el SI de unidades $\chi = -1$.

$$B = H + 4\pi M \quad (4.3)$$

Capítulo 5

Resultados y análisis.

5.1. Difracción de rayos X.

Las muestras fueron caracterizadas utilizando un difractómetro modo focal Siemens, D5000 con fuente de Co $K\alpha$ ($\lambda = 1.7902$).

5.1.1. Sistema β Bi₂Pd.

Como vimos en el Capítulo 3, todas las muestras de la fase β Bi₂Pd fueron sintetizadas utilizando el mismo procedimiento experimental, sin embargo, las muestras fueron sometidas a diferentes tratamientos térmicos finales con el objetivo de comparar las muestras resultantes y determinar las condiciones ideales para la obtención de las fases puras. Se aplicaron tres tratamientos térmicos distintos, el primero consiste en dejar enfriar las muestras dentro de la mufla hasta llegar a la temperatura ambiente, mientras que los otros dos consisten en someter las muestras a cambios bruscos de temperatura (templado) usando nitrógeno líquido y agua.

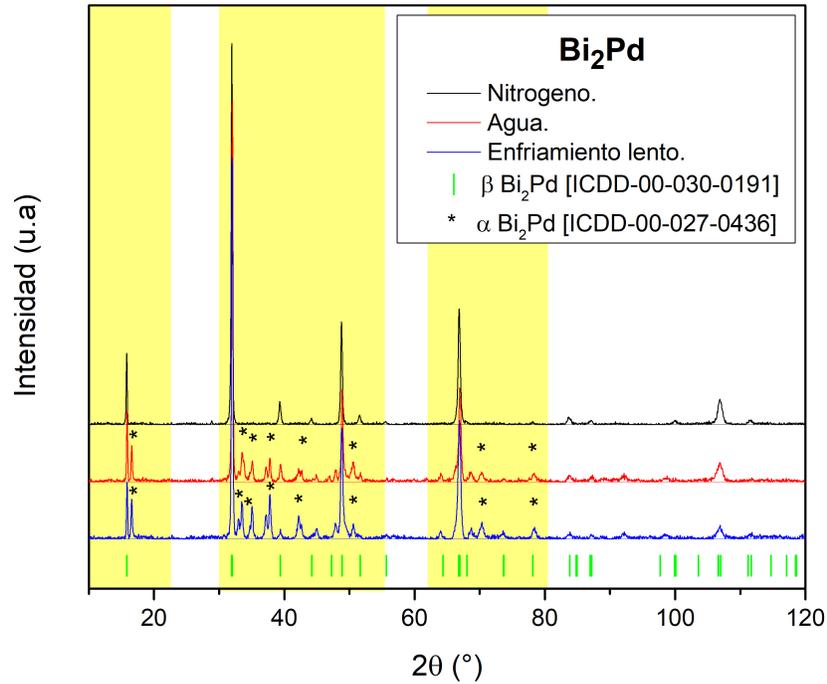


Figura 5.1: Comparación de los resultados de difracción de rayos X de las muestras de composición 2:1 (Bi₂Pd)

En la Figura 5.1 se presenta una comparación de los difractogramas obtenidos a partir de la variación en el tratamiento final de las muestras. Usando el software crystal impact match y la base de datos del centro internacional de datos de difracción (ICDD por sus siglas en inglés) podemos determinar que la muestra templada en nitrógeno líquido (en color negro) presenta un patrón de difracción correspondiente únicamente a la fase β Bi₂Pd [ICDD-00-030-0191] mientras que las muestras que fueron templadas con agua (rojo) y mediante un enfriamiento lento (azul) presentan señales correspondientes tanto a la fase α Bi₂Pd [ICDD-00-027-0436] como a la fase β Bi₂Pd.

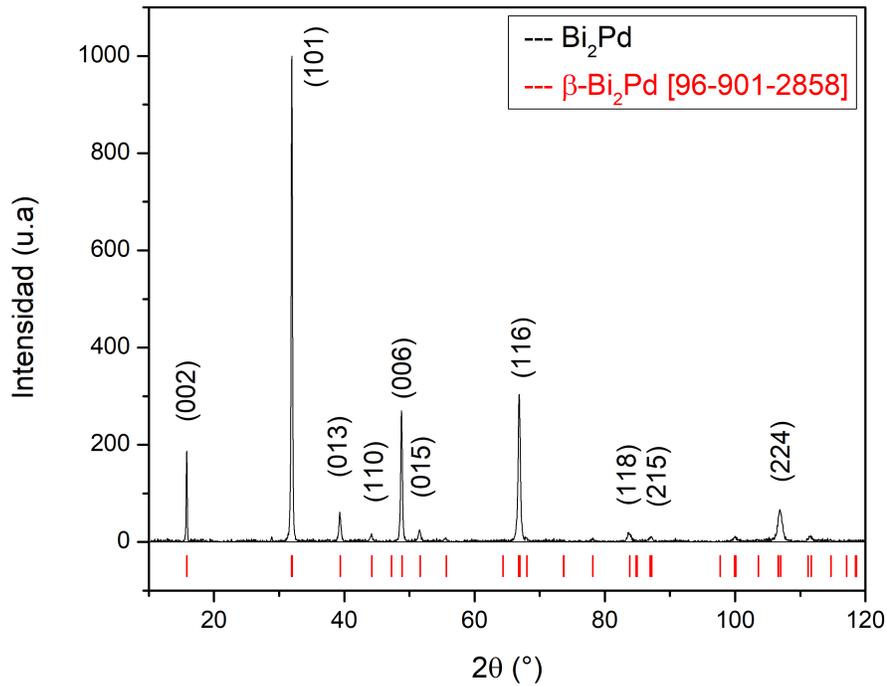


Figura 5.2: Difractograma de la muestra templada en nitrógeno líquido de Bi_2Pd comparado con la carta cristalográfica β Bi_2Pd [ICDD-00-030-0191] en color rojo.

En la Figura 5.2 se presenta únicamente el difractograma de la muestra templada usando nitrógeno líquido y comparada con la carta cristalográfica β Bi_2Pd [ICDD-00-030-0191], con base en esta comparación podemos descartar la presencia de otras fases en nuestra muestra, así como de Bi o Pd como contaminantes y nos confirma la obtención de la fase β Bi_2Pd mediante el uso del templado con nitrógeno líquido.

Se realizó el análisis de las muestras por el método Rietveld (Figura 5.3) con el fin de determinar los parámetros de red específicos de las fases obtenidas, en la Tabla 5.1 se presentan los parámetros de red calculados.

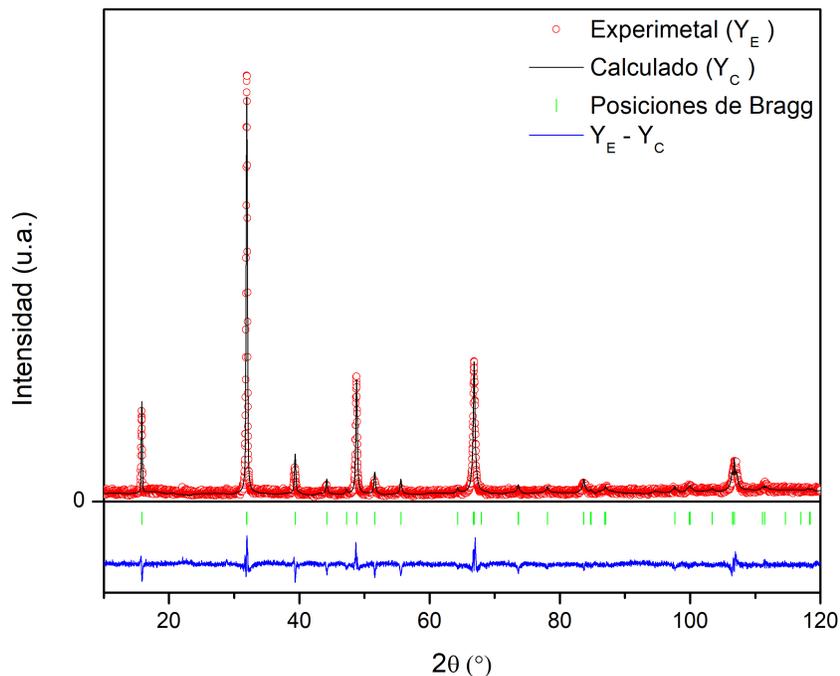


Figura 5.3: Refinamiento Rietveld de la fase β Bi_2Pd .

β Bi_2Pd	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Reportados	3.3620	3.3620	12.9830
Calculados	3.3638(1)	3.3638(1)	13.0009(2)

Tabla 5.1: Parámetros de red reportados para la fase β Bi_2Pd en la carta cristalográfica [ICDD-00-030-0191] y calculados a partir del refinamiento Rietveld.

Con base en los resultados obtenidos mediante la técnica de difracción de rayos X en polvo y el análisis de refinamiento Rietveld, determinamos que las muestras sintetizadas en las que se aplicó nitrógeno líquido como tratamiento térmico final, no presentan contaminantes ni mezcla de fases y corresponden únicamente a la fase β Bi_2Pd por lo que poseen una estructura cristalina tetragonal, con grupo espacial $I4/mmm$ y parámetros de red $a = b = 3.3638 \pm 0.0001$ Å y $c = 13.0009 \pm 0.0002$ Å

5.1.2. Sistema β BiPd.

Las muestras de composición 1:1 fueron templadas usando nitrógeno líquido luego de ser sintetizadas conforme a lo reportado en el Capítulo 3. Los difractogramas obtenidos fueron comparados con las cartas cristalográficas presentes en la base de datos ICDD que corresponden a las fases α BiPd [ICDD-00-029-0238] y β BiPd [ICDD-01-073-8405]. En la Figura 5.4 se presenta uno de los difractogramas obtenidos comparado únicamente con la fase β BiPd.

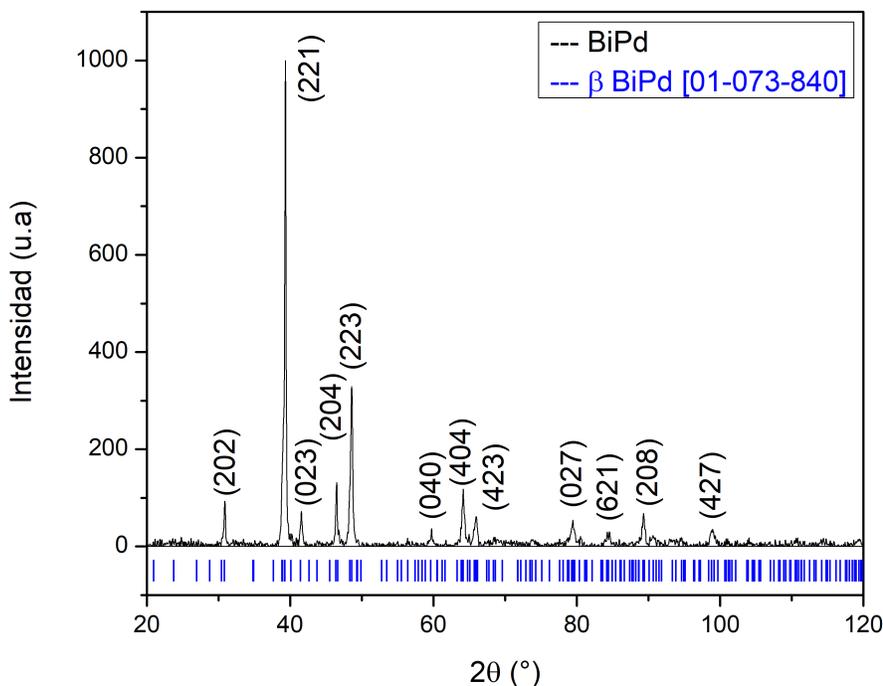


Figura 5.4: Difractograma una de las muestras con composición 1:1 (BiPd) comparado con la carta cristalográfica β BiPd [ICDD-01-073-8405] en color azul.

Se realizó un análisis mediante refinamiento Rietveld (Figura 5.5) con la finalidad de confirmar que las muestras sintetizadas corresponden únicamente a la fase β BiPd y determinar los parámetros de red específicos (Tabla 5.2).

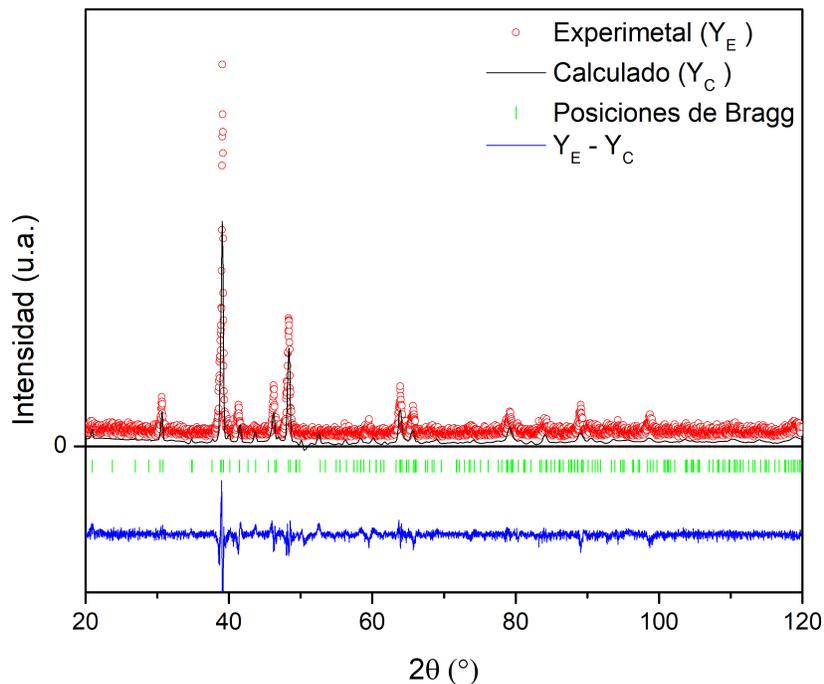


Figura 5.5: Refinamiento Rietveld de la fase BiPd.

β BiPd	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Reportados	8.7070	7.2030	10.6620
Calculados	8.7206(3)	7.1747(3)	10.6837(4)

Tabla 5.2: Comparativa de los parámetros de red reportados para la fase β BiPd en la carta cristalográfica [ICDD-01-073-8405] con los calculados a partir del refinamiento Rietveld.

De acuerdo con los resultados obtenidos de la caracterización mediante difracción de rayos X y el análisis por el método Rietveld confirmamos que las muestras sintetizadas pertenecen exclusivamente a la fase β BiPd por lo que poseen una estructura ortorrómbica, con grupo espacial Cmc_2_1 y sus parámetros de red son $a = 8.7206 \pm 0.0003$ Å, $b = 7.1747 \pm 0.0003$ Å y $c = 10.6837 \pm 0.0004$ Å.

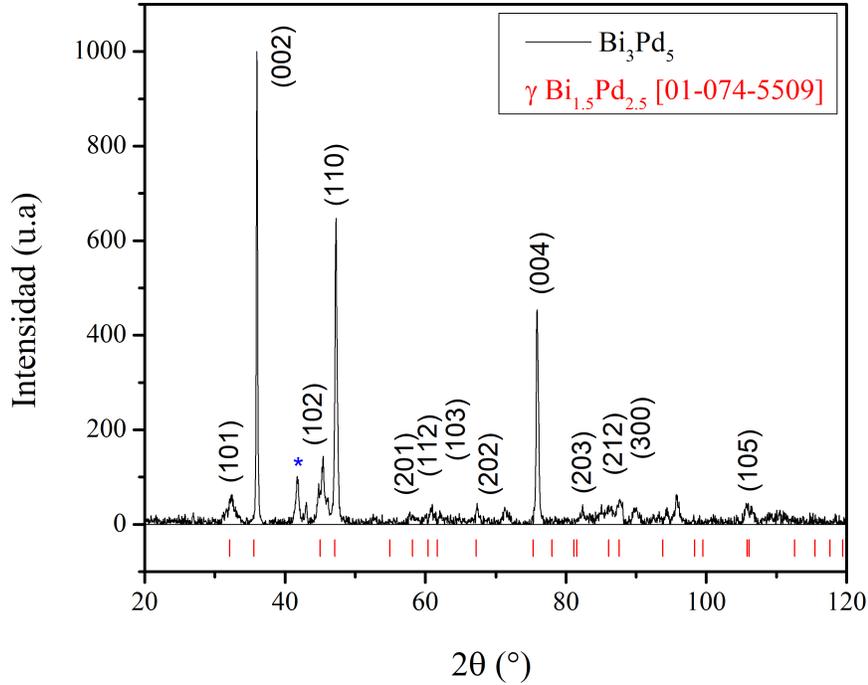
5.1.3. Sistema γ Bi_3Pd_5 .

Figura 5.6: Difractograma de una de las muestras sintetizadas de la fase Bi_3Pd_5 comparada con la carta cristalográfica ICDD [01-074-5509].

Con base en el análisis de los difractogramas obtenidos para las muestras de composición 3:5 y mediante la comparación con la carta cristalográfica del ICDD [01-074-5509], se determinó que las muestras sintetizadas pertenecen a la fase Bi_3Pd_5 , sin embargo, todas las muestras sintetizadas presentan una señal en $\approx 43^\circ$ la cual no coincide con la fase reportada ni con Bi, Pd o ninguna de las fases del sistema Bi-Pd, por esta razón intento analizar la muestras por el método Rietveld lo cual resultó infructuoso, debido a que la carta cristalográfica [01-074-5509] no posee la información necesaria para este análisis (posiciones atómicas) y la bibliografía citada es esta carta [6] fue imposible de obtener. Por esta razón la información cristalográfica que reportaremos para esta fase γ es la que esta reportada en la bibliografía [34], la fase $\gamma \text{Bi}_3\text{Pd}_5$ presenta una estructura hexagonal con grupo espacial $P63/mmc$ y parámetros de red $a = b = 4.48800 \text{ \AA}$ y $c = 5.8600 \text{ \AA}$.

5.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM).

Todas las muestras fueron caracterizadas utilizando un microscopio electrónico de barrido de la marca JEOL, modelo JSM-7600F. Este equipo cuenta con detectores de electrones secundarios (SE), electrones retrodispersados (BSE) y permite analizar las muestras mediante la técnica de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS).

5.2.1. Bi_2Pd .

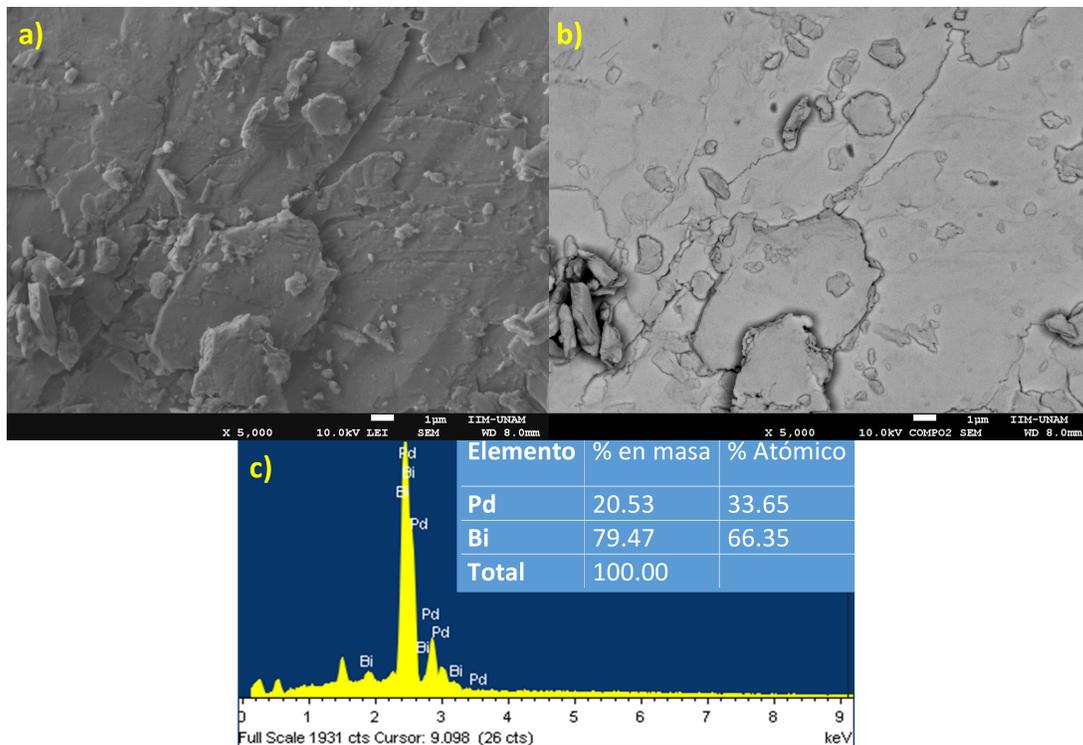


Figura 5.7: Micrografías obtenidas a partir SEM de las muestras sintetizadas para la fase β Bi_2Pd , a) SE, b) BSE y c) EDS.

En la Figura 5.7 se presentan las micrografías obtenidas a partir SEM de las muestras sintetizadas. La imagen a) se obtuvo a partir de un detector de SE, en ella podemos observar la morfología homogénea en la superficie de la muestra. Debido al carácter puntual de la técnica de SEM no es posible determinar con seguridad la composición de las muestras, sin embargo, la coloración de la imagen b) obtenida

a partir del detector de BSE puede ser un indicador de una composición uniforme. Finalmente, el análisis de EDS presentado en el gráfico c), nos proporciona información semicuantitativa acerca de la composición en la superficie, de acuerdo con este análisis, las muestras sintetizadas poseen una composición correspondiente a una estequiometría 2:1 de bismuto y paladio respectivamente.

5.2.2. β BiPd.

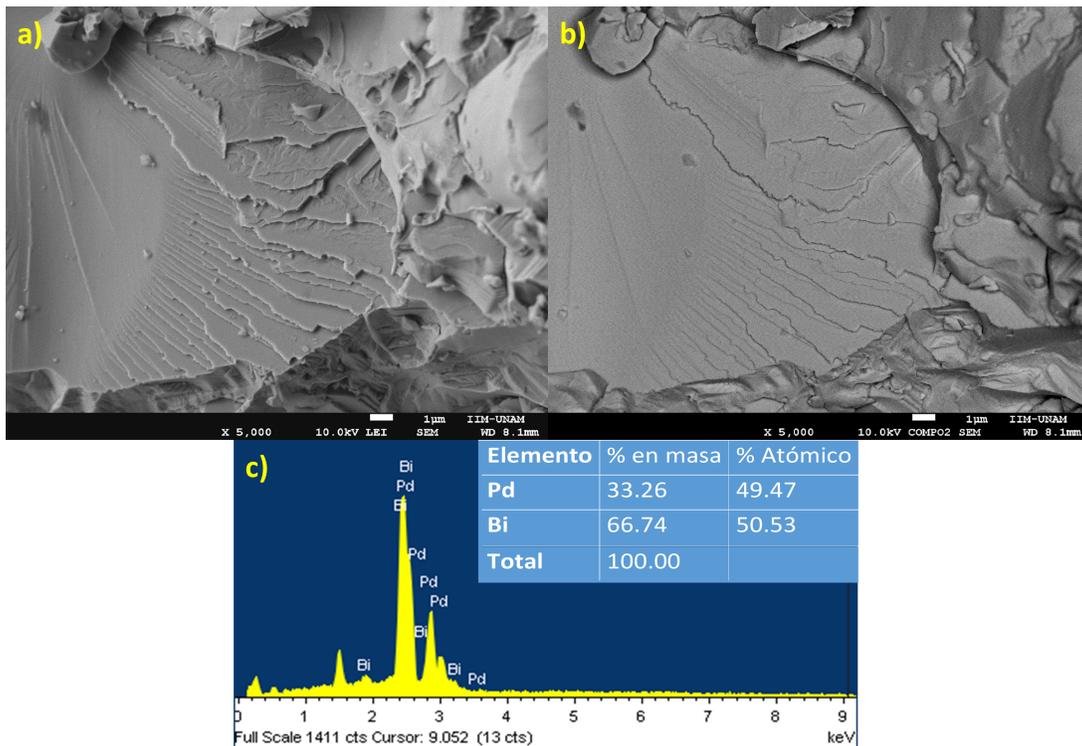


Figura 5.8: Micrografías obtenidas a partir SEM de las muestras sintetizadas para la fase β BiPd, a) SE, b) BSE y c) EDS.

A partir de la caracterización con SEM de las muestras correspondientes a la fase β BiPd se obtuvieron las micrografías presentadas en la Figura 5.8. En la imagen a), obtenida a partir del detector de SE, podemos observar una superficie homogénea y un crecimiento laminar en la muestra. La imagen b), obtenida a partir del detector de BSE, nos permite evaluar la composición química de la muestra con base en el contraste de la imagen, basados en esta información podemos afirmar que la muestra posee una composición uniforme. Finalmente, el gráfico c) que fue obtenido a partir

del análisis EDS, revela que la muestra posee una composición conformada únicamente por los elementos bismuto y paladio, además, su composición en % atómico corresponde a una estequiometría 1:1.

5.2.3. γ Bi₃Pd₅.

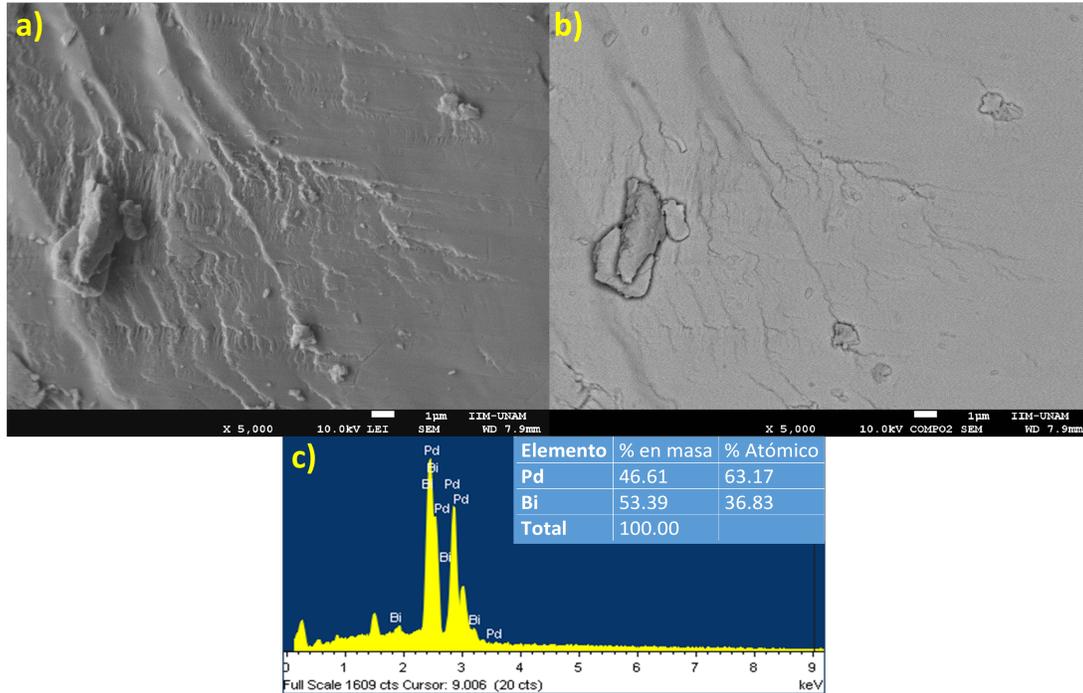


Figura 5.9: Micrografías obtenidas a partir SEM de las muestras sintetizadas para la fase γ Bi₃Pd₅, a) SE, b) BSE y c) EDS.

Las micrografías obtenidas para la fase γ Bi₃Pd₅ se muestran en la Figura 5.9. La imagen a), obtenida mediante el detector de SE, nos permite observar una morfología laminar y homogénea en la muestra, por otro lado, en la imagen b) obtenida con el detector de BSE, podemos notar un color uniforme en toda el área observada, lo cual es un indicador de una composición química uniforme en la muestra. De acuerdo con el análisis de EDS mostrado en el gráfico c), la muestra posee una composición conformada únicamente por los elementos bismuto y paladio, además de una composición en % atómico de 36.83 % de bismuto y 63.17 % de paladio lo cual es consistente con una proporción 3:5.

5.3. Medidas magnéticas.

Las medidas magnéticas fueron realizadas en un magnetómetro equipado con un SQUID modelo MPMS de la marca Quantum Design.

A todas las muestras se les midió la magnetización en función de la temperatura (MT) en un intervalo de 2 a 7 K con un campo aplicado de 10 Oe. Posteriormente los valores de magnetización fueron convertidos en susceptibilidad magnética con unidades del sistema CGS. En cada una de las medidas se presentan los dos modos de enfriamiento de la muestra, como vimos en el Capítulo 3, llamamos Field Cooled (FC) al proceso en el que un superconductor es enfriado por debajo de su temperatura de transición superconductor (T_c) con un campo magnético aplicado a la muestra y zero-field-cooled (ZFC) cuando el superconductor es enfriado primero debajo de su T_c y posteriormente se le aplica un campo magnético. A partir del análisis de la susceptibilidad en FC y ZFC se pueden calcular la fracción superconductor (Meissner) y la fracción de blindaje (Shielding).

Finalmente, se conoce como efecto Meissner a la expulsión del campo magnético del interior de un superconductor cuando este es enfriado por debajo de su T_c con un campo magnético aplicado muy pequeño (FC), sin embargo, en las Figuras 5.12 y 5.13 se puede observar que cuando las muestras son enfriadas en FC no se vuelven diamagnéticas, por el contrario, presentan un fenómeno conocido como efecto Meissner paramagnético, este fenómeno ocurre cuando el campo magnético externo induce una corriente eléctrica en el material, lo que a su vez genera un campo magnético interno que se opone al campo externo [46, 47].

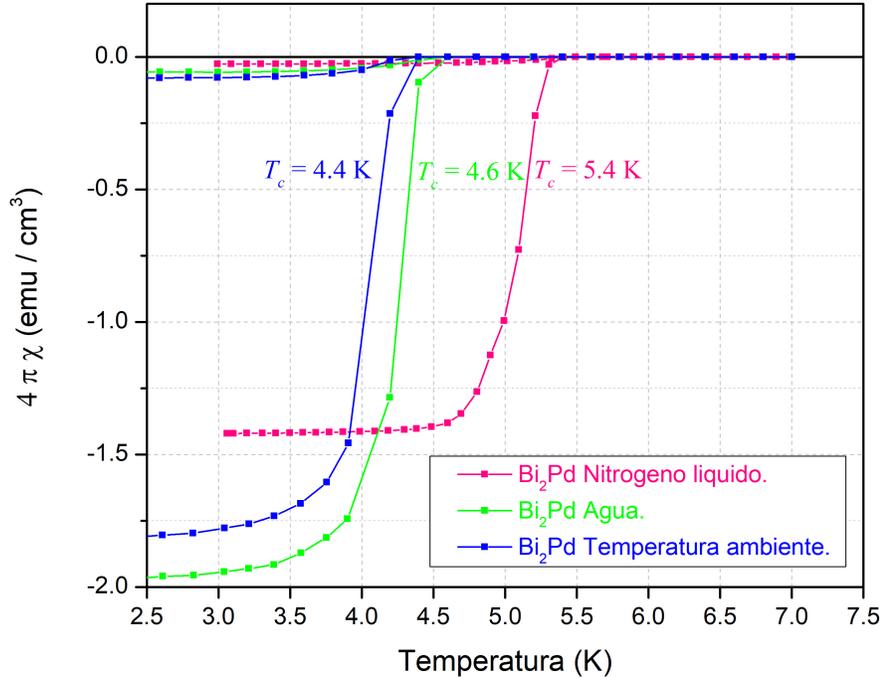
5.3.1. β Bi₂Pd.

Figura 5.10: Comparativa de las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura de las muestras de la fase Bi₂Pd.

En la Figura 5.10 se muestra una comparación de las gráficas de susceptibilidad magnética respecto a la temperatura de las muestras de la fase Bi₂Pd, a partir del análisis de estas medidas podemos determinar y comparar la temperatura crítica de las muestras sintetizadas. Recordemos que, las muestras de la fase Bi₂Pd fueron sometidos a distintos tratamientos térmicos finales, podemos observar que las muestras que fueron templadas con nitrógeno líquido presentan un mayor valor en su temperatura crítica (5.4 K) en comparación con la muestra templadas con agua ($T_c = 4.6$ K) y aquellas cuyo tratamiento final consistió en un enfriamiento lento ($T_c = 4.4$ K).

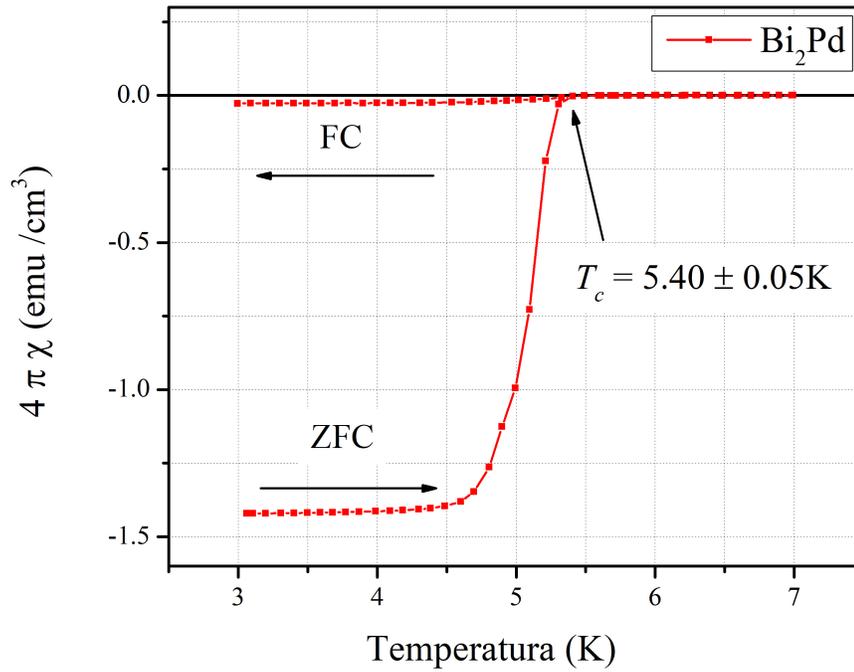


Figura 5.11: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura de la muestra de Bi_2Pd que fue templada con nitrógeno líquido.

La Figura 5.11 presenta una de las muestras de Bi_2Pd que fue templada con nitrógeno líquido, esta muestra posee una temperatura crítica de 5.4 K la cual corresponde con la T_c reportada previamente para la fase β Bi_2Pd [5, 9]. Para esta muestra calculamos un valor de 2.72 % de fracción Meissner y 142.19 % de fracción Shielding, obtenidas a 2 K.

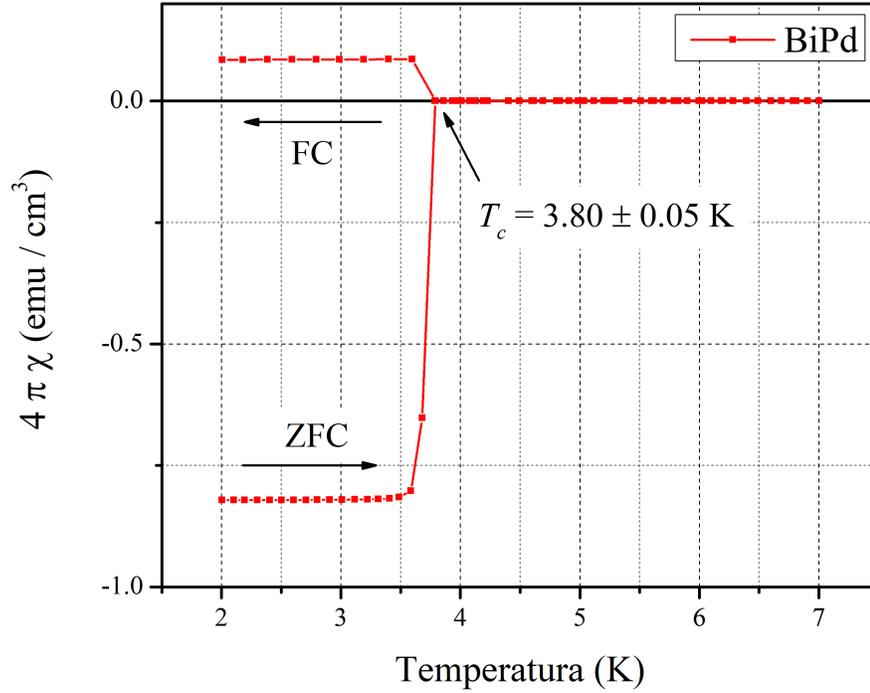
5.3.2. β BiPd.

Figura 5.12: Susceptibilidad magnética vs temperatura de la muestra correspondiente a la fase β BiPd medida con un campo aplicado de 10 Oe.

En la Figura 5.12 se presentan los resultados de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para una de las muestras de la fase β BiPd, con base en esta medida determinamos que la muestra posee una temperatura crítica de 3.80 ± 0.05 K la cual corresponde con la T_c reportada previamente [4, 15, 16]. Mediante el análisis de la susceptibilidad magnética en ZFC y FC se calculó una fracción Meissner de 8.49 % y una fracción Shielding de 82.11 %, obtenidas a 2 K.

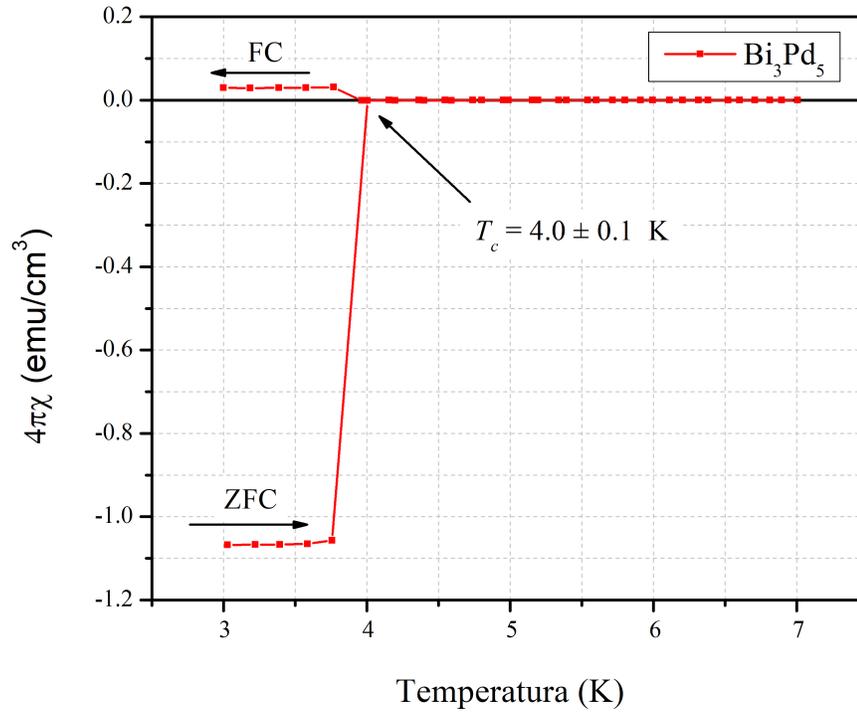
5.3.3. γ Bi_3Pd_5 .

Figura 5.13: Susceptibilidad magnética vs temperatura de la muestra correspondiente a la fase γ Bi_3Pd_5 medida con un campo aplicado de 10 Oe.

Para la fase γ Bi_3Pd_5 determinamos que la temperatura crítica de la muestra es de 4.0 ± 0.1 K esta es similar a la reportada previamente [4, 5]. Con base en las medidas de susceptibilidad en ZFC y FC que se muestran en la Figura 5.13, se calculó que la fracción Meissner posee un valor de 2.93 %, mientras que para la fracción Shielding es de 106.81 %, obtenidas a 3 K.

Capítulo 6

Conclusiones.

Con base en los resultados obtenidos mediante la caracterización estructural y magnética de las muestras sintetizadas podemos concluir que las fases del sistema Bismuto-Paladio necesitan condiciones de síntesis muy particulares; proporciones estequiométricas de sus reactivos, tratamientos térmicos específicos y un templado con nitrógeno líquido para obtener muestras cristalinas que no presenten mezcla de fases. Todas las muestras sintetizadas fueron caracterizadas mediante las técnicas de difracción de rayos X en polvo, microscopia electrónica de barrido y midiendo sus propiedades magnéticas. Se determinó que la fase β Bi₂Pd posee una estructura tetragonal con grupo espacial I4/mmm y parámetros de red $a = 3.3638(1)$ Å, $b = 3.3638(1)$ Å, $c = 13.0009(2)$ Å y una temperatura crítica de 5.40(5) K. Por otro lado, se encontró que la fase β BiPd posee una estructura ortorrómbica con grupo espacial Cmc2₁ y parámetros de red $a = 8.7206(3)$ Å, $b = 7.1747(3)$ Å, $c = 10.6837(4)$ Å y una temperatura crítica de 3.80 (5) K. Finalmente, se determinó que la fase γ Bi₃Pd₅ posee una estructura hexagonal con grupo espacial P63/mmc y parámetros de red $a = 4.4880$ Å, $b = 4.4880$ Å, $c = 5.8600$ Å y una temperatura crítica de 4.0 (1) K. Es importante recalcar que las fases β BiPd y γ Bi₃Pd₅ presentan superficies homogéneas, laminares y muy ordenadas, esto además de haber sido analizadas usando un campo magnético aplicado muy bajo (10 Oe), podría ser la causa del efecto Meissner paramagnético que se observa en sus medidas de susceptibilidad magnética.

Apéndice A

Historia de la superconductividad.

Kamerlingh Onnes junto con su grupo de trabajo de la universidad de Leiden Holanda midieron la resistencia eléctrica del mercurio respecto a la temperatura determinado que la resistencia eléctrica del mercurio a una temperatura de 3 K era entonces de "prácticamente cero, como escribió el mismo Onnes en sus notas, solo tres años después de licuar el helio por primera vez en el mundo. El 10 de julio de 1908 en la universidad de Leiden, Holanda, Heike Kamerlingh Onnes y sus asistentes se convirtieron en las primeras personas en licuar helio (He). La licuefacción del helio por parte de Kamerlingh Onnes concluye una serie de investigaciones y descubrimientos acerca de las propiedades de la materia y las bajas temperaturas de más de 100 años, las cuales iniciaron a finales del siglo XVIII con los experimentos de Van Marum[20].

Carrera al cero absoluto.

A finales del siglo XVIII, cien años antes del descubrimiento de la superconductividad, los científicos se interesaron en la materia y sus múltiples estados físicos.

Para la década de 1870 el científico holandés Martinus Van Marum estaba investigando la validez de la ley de Boyle para el gas amonio. La ley de Boyle establece que a temperatura fija el producto de la presión y el volumen de un gas es una constante. Van Marum encontró que la ley de Boyle parecía servir bien para el amonio hasta

una presión arriba de siete atmósferas después de la cual presentaba una dramática reducción en el volumen. Había logrado licuar amonio mediante la aplicación de presión.

En 1810, El científico inglés Humphry Davy, trabajando en la Royal Institution de Londres, demostró que el cloro es un elemento. En 1823, siguiendo lo sugerido por Davy, Michael Faraday calentó un compuesto de cloro en un tubo de vidrio sellado y observo al final del tubo frio gotas de un líquido aceitoso las cuales rápidamente identifico como cloro líquido. Faraday noto que calentando el compuesto en un tubo sellado produjo una alta presión, pero el cloro liquido se encontraba solo en el extremo frio del tubo. Faraday finalmente concluyo que para licuar cloro y presumiblemente otros gases, requería de ambas condiciones, una alta presión y una baja temperatura. Usando estas condiciones fue capaz de licuar muchos de los gases más comunes como dióxido de carbono, cloruro de hidrógeno, dióxido de azufre y óxido nítrico.

Faraday continuo con su investigación sobre bajas temperaturas en 1826 y luego de nuevo en 1845, para esa época había desarrollado equipo más sofisticado el cual le daba la posibilidad de llegar hasta temperaturas de -110°C . Suficiente para permitirle licuar muchos otros gases e incluso solidificar algunos de los ya licuados anteriormente. Sin embargo, pese a los grandes esfuerzos, Faraday y otros fueron incapaces de licuar tres gases muy comunes, oxígeno, nitrógeno e hidrógeno. Estos fueron conocidos como gases permanentes, aparentemente resistentes a la noción de que toda la materia puede existir en tres estados. Sin embargo, Faraday sospechaba que esto era debido a que no se había alcanzado la temperatura necesaria para licuar estos tres gases.

No fue sino hasta 1869 con los experimentos en dióxido de carbono de Thomas Andrews en la universidad de Queen's University Belfast, que se estableció finalmente la idea de una temperatura critica por encima de la cual no hay ninguna cantidad de presión para reducir un gas a líquido. Andrews paso muchos años estudiando la variación del volumen con respecto a la presión de una masa fija de dióxido de carbono a diferentes temperaturas para producir las isothermas de presión-volumen. Con estas curvas fue posible estudiar con detalle la naturaleza de la transición gas-líquido y con esto el concepto de temperatura critica se hizo evidente. Los experimentos de

Andrews sirvieron como una base teórica para el trabajo del científico holandés Johannes Diderik van der Waals. Como sabemos la ley de Boyle se cumple únicamente con gases ideales. En 1872 considero el caso de los gases reales con un volumen finito de moléculas de gas y también interacciones entre moléculas debía ser considerado. Su trabajo le dio una descripción cualitativa notablemente buena del comportamiento de la transición gas-líquido y lo hizo merecedor del Premio Nobel de Física de 1910.

El desarrollo de la ciencia de las bajas temperaturas continuo cuando ambos gases, oxígeno y nitrógeno fueron finalmente licuados a finales de 1877 casi al mismo tiempo por Louis Cailletet en Francia y Raoul Pictet en suiza empleando métodos muy distintos. Cailletet observo que cuando el oxígeno y el nitrógeno (ya a baja temperatura) se comprimen a muy alta presión, la cual es luego liberada, se forman gotas de lo que puede ser identificado como oxígeno líquido o nitrógeno líquido. Un aumento repentino del volumen no da tiempo para que el calor entre o salga del sistema. Una expansión de este tipo es llamada adiabática. Cuando una expansión rápida ocurre así, el sistema no tiene tiempo de cambiar su desorden; por lo tanto, un proceso adiabático ocurre con una entropía constante.

Cailletet construyo varias versiones de su máquina de expansión y alentó a otros a experimentar con ella. Una de ellas en la Jaguelónica Universidad en Cracovia, la cual era parte del imperio Astro Húngaro. En la cual dos científicos, Zygmunt Wroblewski y Karol Olszewski, lograron hacer modificaciones al equipo de Cailletet y producir pequeñas cantidades de ambos líquidos oxígeno y nitrógeno en lugar de las gotas obtenidas por Cailletet. Se encontró que el oxígeno tiene una temperatura de ebullición de $-183\text{ }^{\circ}\text{C}$ y el nitrógeno de $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. En la época que estos gases fueron licuados la escala Kelvin de temperatura, basada en principios termodinámicos, quedo bien establecida la existencia de un cero absoluto, a una temperatura de $-273.15\text{ }^{\circ}\text{C}$, por debajo de la cual es imposible ir. Definida como cero grados Kelvin (K). En la escala kelvin el oxígeno ebulle a 90 K y el nitrógeno a 77 K.

La obtención de menores temperaturas fue gracias a Pictet quien uso una técnica en cascada la cual consiste en utilizar una serie de gases con temperaturas criticas progresivamente más bajas. Es posible alcanzar una temperatura por debajo de la

temperatura crítica de oxígeno y nitrógeno. El cual puede ser licuado aplicándole presión. Cailletet y Pictet fueron premiados por su trabajo por la Royal Society con la medalla Davy en 1878. Sus investigaciones fueron de gran relevancia para destruir el concepto de “gases permanentes” y sugirieron que en hidrógeno podía también ser licuado. Su investigación abrió una nueva región de bajas temperaturas en la cual la investigación básica de la resistividad eléctrica y otras propiedades pudo hacerse.

Otra de las máquinas de expansión de Cailletet llegó a Inglaterra y fue usada por James Dewar en la Royal Institution. Dewar era conocido por ser un increíble experimentalista. Usando la máquina de expansión, produjo por primera vez oxígeno y nitrógeno líquido en el reino unido. Con el propósito de prevenir que los líquidos se evaporen inventó un recipiente aislado al vacío el cual actualmente conocemos como Dewar.

En 1898, Dewar se convirtió en la primera persona en licuar hidrógeno cuya temperatura de ebullición está a solo 20 K a presión atmosférica. La técnica de Dewar consiste en un proceso de enfriamiento el cual depende del efecto Joule-Kelvin: Cuando un gas que es sometido a una alta presión se expande a través de una salida de menor diámetro este se enfría. El sistema le debe su éxito al uso de un intercambiador de calor eficiente para que el gas de salida sea usado para enfriar el gas de entrada de mayor presión. Al bombear el líquido redujo su presión de vapor y obtuvo hidrógeno sólido a 13 K. Alcanzar una temperatura la cual es solo 13 K arriba del cero absoluto fue uno logro tecnológico enorme, el cual fue justamente reconocido. Para la época él pensó que el hidrógeno podría ser el último gas en ser licuado. Sin embargo, unos años después un nuevo elemento fue descubierto, el helio y lo cambió todo pues tiene incluso un punto de ebullición menor.

El primer intento de licuar helio se realizó en 1895, en marzo de este mismo año, William Ramsey, profesor de química en la University College en Londres, anunció que había demostrado la presencia de helio en la tierra. Que el sol contenía este nuevo elemento era conocido espectroscópicamente desde 1868. En la tierra, el helio proviene de del decaimiento alfa de núcleos radiactivos.

Apéndice B

Sólidos metálicos.

Las estructuras y propiedades de los sólidos, como punto de fusión, densidad y dureza están determinadas por el tipo de fuerza que mantienen unidas a sus partículas y pueden clasificarse en uno de cuatro tipos: iónico, covalente, molecular o metálico.

La estructura de los sólidos metálicos es considerada como la más simple pues cada uno de los puntos de la red cristalina es ocupado por un átomo del mismo metal. Los sólidos metálicos presentan estructuras compactas generalmente arreglos como el cubico centrado en las caras o en el cuerpo y hexagonales de empaquetamiento compacto. Por esta razón los elementos metálicos suelen ser muy densos.

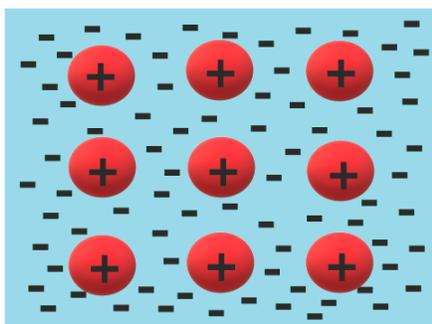


Figura B.1: Representación de un sólido metálico, las cargas positivas representan al núcleo de un átomo metálico mientras que los símbolos representan a los electrones deslocalizados.

Los enlaces en los sólidos metálicos son diferentes a los de otro tipo de sólidos. En un metal, los electrones de enlace están deslocalizados por toda la red cristalina. Los

átomos metálicos en un cristal se pueden imaginar como una distribución de iones positivos inmersos en un mar de electrones de valencia deslocalizados (Figura B.1). La gran fuerza de cohesión debida a la deslocalización electrónica es la responsable de la resistencia del metal, mientras que la movilidad de los electrones deslocalizados hace que los metales sean buenos conductores del calor y la electricidad [48].

Una aleación es una disolución sólida entre dos o más elementos los cuales pueden ser metales o semimetales formando un sólido metálico.

B.1. Teoría de bandas.

Los enlaces y estructuras metálicas se caracterizan por una deslocalización de los electrones de valencia y es la responsable de la alta conductividad de los metales. La teoría de enlace utilizada para explicar los electrones deslocalizados se conoce como teoría de bandas y puede ser aplicada a cierto grupo de sólidos, en especial metales y semiconductores [42]. La teoría de bandas establece que los electrones deslocalizados se mueven libremente a través de bandas que se forman por el traslape de orbitales moleculares.

Los metales se caracterizan por su alta conductividad eléctrica. En un cristal metálico, los átomos están empaquetados muy cerca unos de otros, por lo que los niveles energéticos de cada átomo se ven afectados por los de los átomos vecinos lo que da como resultado un traslape de orbitales moleculares. La interacción entre dos orbitales atómicos produce la formación de dos orbitales moleculares, uno de enlace y otro de antienlace. Debido al gran número de átomos presentes en un metal el número de orbitales moleculares que se forman también es muy grande. Estos orbitales tienen valores de energía tan parecidos que pueden ser descritos como una banda. Los niveles energéticos de menor energía los cuales se encuentran llenos son conocidos como la banda de valencia mientras que, los niveles energéticos superiores corresponden a los orbitales moleculares deslocalizados y vacíos que se forman por el traslape de orbitales p . Este conjunto de orbitales vacíos recibe el nombre de banda de conducción.

En un metal las bandas de valencia y de conducción son adyacentes entre sí, por lo

que la cantidad de energía que se requiere para promover un electrón en la banda de valencia a la banda de conducción es insignificante. Una vez en la banda de conducción el electrón puede desplazarse por todo el metal, ya que la banda de conducción carece de electrones. Esta libertad de movimiento en los electrones en un metal nos permite explicar sus propiedades como conductores.

Por otra parte, aquellos materiales en los que la banda de valencia y la banda de conducción están separadas por una brecha energética se conocen como aislantes y son incapaces de conducir la electricidad debido a la gran energía que se requiere para excitar un electrón hacia la banda de conducción.

Una gran cantidad de elementos son semiconductores, es decir, por lo general no son conductores pero conducen la corriente eléctrica a elevadas temperaturas o cuando se combinan con algún otro elemento. Algunos elementos como el silicio y el germanio son ejemplos de este comportamiento. En estos materiales existe una brecha energética entre bandas de valencia y conducción, sin embargo, no es tan grande como en los materiales aislantes, por esta razón si se suministra la energía necesaria para excitar los electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción el sólido se convierte en un conductor. Este comportamiento es inverso al de los metales ya que la capacidad de un metal de conducir la electricidad disminuye al aumentar la temperatura debido a que aumenta la vibración de los átomos y esto tiende a romper el flujo de electrones. La capacidad de un semiconductor para conducir la electricidad también se puede incrementar mediante la adición de impurezas, a este proceso se le conoce como dopaje.

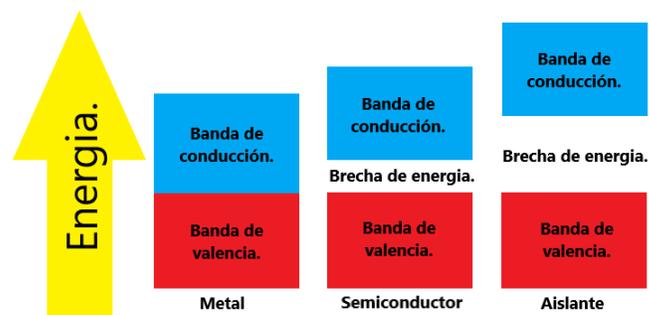


Figura B.2: Comparación de las brechas de energía en un metal, un semiconductor y un aislante.

Apéndice C

Estructura cristalina de las aleaciones.

C.1. β Bi₂Pd

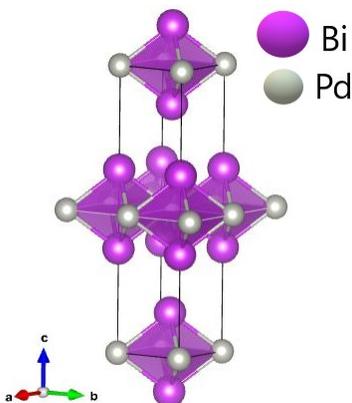


Figura C.1: Celda unitaria del sistema β Bi₂Pd construida a partir de poliedros.

El sistema β Bi₂Pd posee una estructura tetragonal con un numero de átomos por celda (Z) = 2. En la celda unitaria los átomos de bismuto poseen un numero de coordinación de 4 y se posicionan en las posiciones ecuatoriales de espacios octaédricos como se puede ver en la Figura C.1, mientras que los átomos de paladio poseen un numero de coordinación de 8 y se encuentran en el centro de un espacio cubico formado por 8 átomos de Bi como se puede ver en la Figura C.2 y en las posiciones axiales de

los espacios octaédricos.

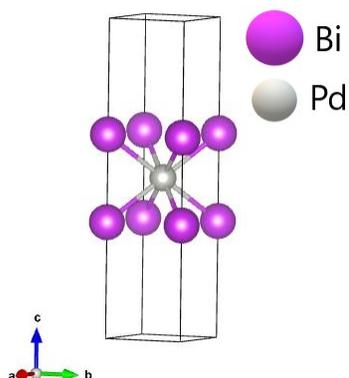


Figura C.2: Posiciones de los átomos de paladio en la celda unitaria de β Bi₂Pd.

C.2. β BiPd

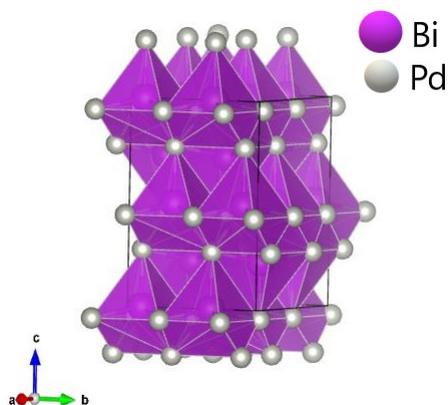


Figura C.3: Celda unitaria del sistema β BiPd construida a partir de poliedros.

El sistema β BiPd posee una estructura ortorrómbica con un valor de $Z = 16$. Se pueden distinguir tres tipos principales de átomos Bi (en colores naranja azul y morado) debido a sus posiciones en la red cristalina, sin embargo todos se encuentran en el centro de un espacio conocido como prisma trigonal cerrado el cual está formado por 7 átomos de Pd como se muestra en la Figura C.4 a la izquierda. Por su parte los átomos de paladio diferenciados en color azul, plata y verde en la Figura C.4 del lado

derecho también se encuentran dentro de un espacio con forma de prisma trigonal cerrado pero esta vez formado por 7 átomos de Bi.

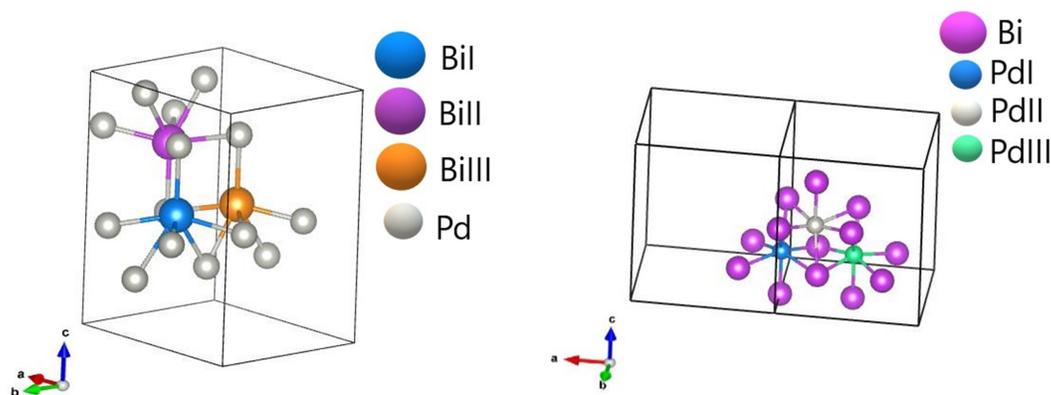


Figura C.4: Posiciones de los átomos de bismuto (Izquierda) y paladio (derecha) en la celda unitaria de β $BiPd$.

C.3. Bi_3Pd_5

La fase γ Bi_3Pd_5 fue previamente reportada por Zhuravlev en 1957 [5][6], sin embargo, la carta cristalográfica [01-074-5509] del International Centre for Diffraction Data (ICDD) no cuenta con las posiciones atómicas dentro de la celda unitaria por lo cual es imposible realizar un análisis de refinamiento Rietveld, determinar la estructura cristalina de estas muestras y generar un gráfico correspondiente para esta fase. Debido a la antigüedad de los artículos citados fue imposible encontrarlos de manera digital, por esta razón, se buscaron alternativas para proponer una estructura cristalina que cumpliera con los requerimientos estequiométricos y con lo reportado previamente para esta fase. Inicialmente se realizó la búsqueda de una isoestructura, es decir, un compuesto con la misma estructura cristalina, grupo espacial y composición, sin embargo, esta búsqueda no fue exitosa, por lo que utilizando las reflexiones de los planos cristalográficos y los índices hkl correspondientes a estas reflexiones en el software de visualización 3D de estructuras cristalinas VESTA (Visualization for Electronic and STructural Analysis por sus siglas en inglés.) fue posible proponer una estructura cristalina para la fase γ .

Como vimos en el Capítulo 4, las reflexiones cristalográficas son el resultado de los rayos X difractados por un material debido al orden periódico de los átomos en una muestra cristalina siempre y cuando se cumpla la ley de Bragg. Con base en esto grafique los índices hkl reportados en la carta cristalográfica [01-074-5509] dentro de una celda unitaria hexagonal con los parámetros de red reportados para esta fase, el resultado es presentado en la Figura C.5, podemos ver como los planos generados cruzan en posiciones definidas lo cual es un fuerte indicador de las posiciones de los átomos dentro de la celda.

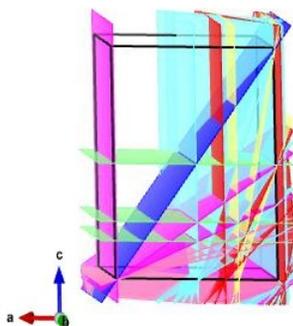


Figura C.5: Planos cristalográficos en la celda unitaria de la fase γ Bi_3Pd_5

Luego de establecer las posibles posiciones de los átomos y aplicando las operaciones de simetría específicas de la fase propuse posibles estructuras que cumplieran con la estequiometría propia de Bi_3Pd_5 , la cantidad de posibles estructuras fue limitada debido a la simetría, sin embargo, grafique los rayos X teóricos de estas propuestas encontrando así que la propuesta en la Figura C.6 es la que mejor coincidencia tiene en cuanto a posiciones de Bragg e intensidad como se puede ver en la Figura C.9. Esta estructura es una propuesta posible y viable para la fase Bi_3Pd_5 , sin embargo, es necesario confirmarla con más estudios como microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

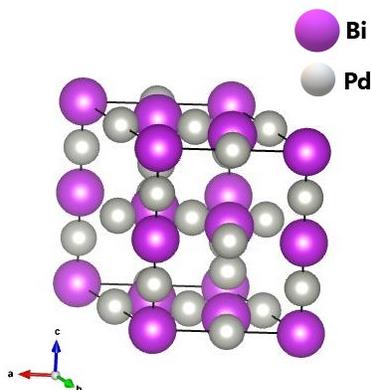


Figura C.6: Celda unitaria propuesta para la fase γ Bi_3Pd_5 .

Finalmente, con base en lo reportado y la estructura propuesta para la fase γ Bi_3Pd_5 podemos decir que posee una estructura hexagonal con una $Z = 2$, se pueden distinguir tipos de átomos de Bi (Figura C.7), Los átomos de BiI (Color verde) se encuentran tanto en los vértices como en las aristas de la celda unitaria y presentan un numero de coordinación de 8 con 6 átomos de paladio ecuatoriales y 2 axiales, mientras que los átomos de BiII (Color morado) que se encuentran en el interior de la celda unitaria poseen un numero de coordinación de 4 ocupando la posición central de lo que se podría considerar un espacio tetraédrico.

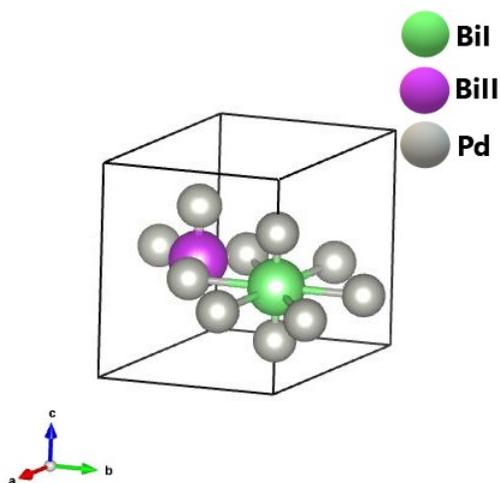


Figura C.7: Átomos de Bi en la celda unitaria propuesta para la fase γ Bi_3Pd_5 .

Respecto a los átomos de Pd, se pueden distinguir tres tipos distintos (Figura C.8); los átomos de PdI (Color gris) se encuentran en las aristas de la celda unitaria y en las posiciones axiales a los átomos de Bi, poseen un numero de coordinación de 2, los átomos de PdII (Color verde), se encuentran tanto en las aristas como en el interior de la celda unitaria y poseen un numero de coordinación de 4, finalmente los átomos de PdIII (Color azul) se encuentran únicamente dentro de la celda unitaria y poseen un numero de coordinación de 2.

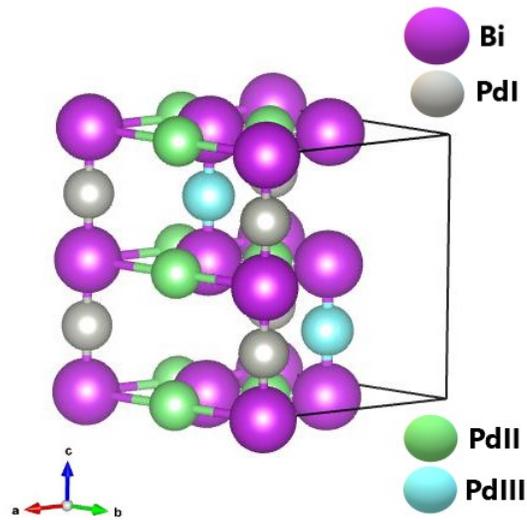


Figura C.8: Átomos de Pd en la celda unitaria propuesta para la fase γ Bi_3Pd_5 .

Reportados en ICDD [01-074-5509].						Calculados con VESTA.					
d(Å)	h	k	l	Intensidad	2θ	2θ	Intensidad	d(Å)	h	k	l
3.8798	1	0	0	24	26.6791	26.67905	47.44795	3.87979	1	0	0
3.235	1	0	1	999	32.1275	32.12749	16.1602	3.23501	1	0	1
2.93	0	0	2	21	35.5779	35.57793	39.06653	2.93	0	0	2
2.3382	1	0	2	664	45.0199	45.01995	15.69834	2.33816	1	0	2
2.24	1	1	0	597	47.1089	47.10892	100	2.24	1	1	0
1.9399	2	0	0	2	54.9603	54.9604	0.3393	1.9399	2	0	0
1.8416	2	0	1	171	58.1651	58.16508	2.92939	1.84161	2	0	1
1.7795	1	1	2	30	60.4008	60.40067	24.23142	1.77953	1	1	2
1.7447	1	0	3	140	61.7372	61.73719	2.44741	1.74469	1	0	3
1.6175	2	0	2	173	67.2029	67.203	0.01699	1.61751	2	0	2
1.465	0	0	4	40	75.3271	75.24127	5.60582	1.46642	2	1	0
1.465	2	1	0	40	75.3271	75.32715	13.79514	1.465	0	0	4
1.4226	2	1	1	124	77.99	77.99011	2.48324	1.42256	2	1	1
1.3764	2	0	3	54	81.134	81.13403	1.12913	1.37644	2	0	3
1.3705	1	0	4	1	81.5563	81.55643	4.6536	1.37055	1	0	4
1.3114	2	1	2	141	86.097	86.09661	5.46283	1.31136	2	1	2
1.2933	3	0	0	70	87.6036	87.60316	18.98751	1.29326	3	0	0
						90.27778	0	1.26288	3	0	1
1.2261	1	1	4	112	93.79	93.78964	34.4688	1.22606	1	1	4
1.1831	3	0	2	6	98.3287	98.32885	8.67806	1.18314	3	0	2
1.1727	2	1	3	55	99.5128	99.5129	1.61151	1.17273	2	1	3
						99.93657	0.21761	1.16908	2	0	4
1.1219	1	0	5	25	105.8536	105.8538	0.78967	1.12193	1	0	5
1.12	2	2	0	39	106.1154	106.11538	24.51166	1.12	2	2	0
						112.22213	0	1.07834	3	0	3
1.0761	3	1	0	1	112.5842	112.58397	3.39009	1.07606	3	1	0
1.0584	3	1	1	36	115.5116	115.51236	1.6202	1.05837	3	1	1
1.0462	2	2	2	4	117.6621	117.66154	19.4521	1.04617	2	2	2
1.0364	2	1	4	1	119.4698	119.4689	7.23894	1.03642	2	1	4
1.0101	3	1	2	50	124.799	124.79989	5.13166	1.0101	3	1	2
1.0031	2	0	5	15	126.3396	126.34008	0.92907	1.00314	2	0	5

Figura C.9: Tabla de comparación de las reflexiones en la fase Bi_3Pd_5 reportados en la base de datos ICDD y los calculados para la estructura propuesta.

Bibliografía

- [1] Roberto Escudero. La superconductividad Historia y evolución. *Materiales avanzados*, 14(29):29–43, 2018.
- [2] B. T. Matthias, A. Jayaraman, T. H. Geballe, K. Andres, and E. Corenzwit. Many More Superconducting Bismuth Phases. *Phys. Rev. Lett.*, 17(12):640–643, September 1966.
- [3] J. G. Bednorz and K. A. Müller. Possible highTc superconductivity in the Ba-LaCuO system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 64(2):189–193, June 1986.
- [4] Bhanu Joshi, A. Thamizhavel, and S. Ramakrishnan. Superconductivity in non-centrosymmetric BiPd. *Phys. Rev. B*, 84(6):064518, August 2011.
- [5] N N Zhuravlev. Structure of Superconductors, X. Thermal, Microscopic, and X-ray Investigation of the Bismuth-Palladium System. *Sov. Phys. - JETP (Engl. Transl.); (United States)*, Vol. 5(No. 6):p. 1064, December 1957.
- [6] NN Zhuravlev. X-Ray Investigation of the $\{\gamma\}$ -Phase in the Bismuth-Palladium System. *Kristallografiya*, 3:503–504, 1958.
- [7] H. Okamoto. The Bi-Pd (Bismuth-Palladium) System. *Journal of Phase Equilibria*, 15(2):191–194, April 1994.
- [8] K. Okawa, M. Kanou, T. Katagiri, H. Kashiwaya, S. Kashiwaya, and T. Sasagawa. Crystal Growth and Physical Properties of the Noncentrosymmetric Superconductor PdBi. *Physics Procedia*, 45:101–104, 2013.

- [9] Yoshinori Imai, Fuyuki Nabeshima, Taiki Yoshinaka, Kosuke Miyatani, Ryusuke Kondo, Seiki Komiya, Ichiro Tsukada, and Atsutaka Maeda. Superconductivity at 5.4 K in β -Bi₂Pd. *Journal of the Physical Society of Japan*, 81(11):113708, 2012.
- [10] F. Kneidinger, E. Bauer, I. Zeiringer, P. Rogl, C. Blaas-Schenner, D. Reith, and R. Podloucky. Superconductivity in non-centrosymmetric materials. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 514:388–398, 2015.
- [11] Yuan He, Dong Yan, Li Ren Ng, Lei Shi, Shu Wang, Hsin Lin, Shi-Hsin Lin, Huixia Luo, and Kai Yan. Topological metal and noncentrosymmetric superconductor α -BiPd as an efficient candidate for the hydrogen evolution reaction. *Mater. Chem. Front.*, 3(10):2184–2189, 2019.
- [12] Stanislav Chadov, Xiaoliang Qi, Jürgen Kübler, Gerhard H. Fecher, Claudia Felser, and Shou Cheng Zhang. Tunable multifunctional topological insulators in ternary Heusler compounds. *Nature Materials*, 9(7):541–545, July 2010.
- [13] Mojammel A. Khan, D. E. Graf, I. Vekhter, D. A. Browne, J. F. DiTusa, W. Adam Phelan, and D. P. Young. Quantum oscillations and a nontrivial Berry phase in the noncentrosymmetric topological superconductor candidate BiPd. *Phys. Rev. B*, 99(2):020507, January 2019.
- [14] Darren C. Peets. Crystal growth and upper critical field of the noncentrosymmetric superconductor BiPd. *Journal of Physics: Conference Series*, 568(2):022037, December 2014.
- [15] Mintu Mondal, Bhanu Joshi, Sanjeev Kumar, Anand Kamlapure, Somesh Chandra Ganguli, Arumugam Thamizhavel, Sudhansu S. Mandal, Srinivasan Ramakrishnan, and Pratap Raychaudhuri. Andreev bound state and multiple energy gaps in the noncentrosymmetric superconductor BiPd. *Phys. Rev. B*, 86(9):094520, September 2012.

- [16] L. Jiao, J. L. Zhang, Y. Chen, Z. F. Weng, Y. M. Shao, J. Y. Feng, X. Lu, B. Joshi, A. Thamizhavel, S. Ramakrishnan, and H. Q. Yuan. Anisotropic superconductivity in noncentrosymmetric BiPd. *Phys. Rev. B*, 89(6):060507, February 2014.
- [17] Roberto Escudero. Superconductividad, ¿Que es y donde buscar? *Materiales avanzados*, 2:6–8, 2004.
- [18] Luis Antonio Perez. Los primeros cien años de la superconductividad. *Materiales avanzados*, 9(18):43–48, 2012.
- [19] Alberto Rubio Ponce and Ponce O. De las bajas temperaturas a la superconductividad. *Elementos*, 97:21, January 2015.
- [20] Peter John Ford and G. A. Saunders. *The rise of the superconductors*. CRC Press, Boca Raton, Fla. [u.a.], 2005.
- [21] Dirk Van Delft and Peter Kes. The discovery of superconductivity. *Physics Today*, 63(9):38–43, 2010.
- [22] F. London, H. London, and Frederick Alexander Lindemann. The electromagnetic equations of the supraconductor. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, 149(866):71–88, 1935. _eprint: <https://royalsocietypublishing.org/doi/pdf/10.1098/rspa.1935.0048>.
- [23] VL Ginzburg and LD Landau. Phenomenological theory. *J. Exp. Theor. Phys. USSR*, 20(1064):17, 1950.
- [24] Alexei A Abrikosov. On the magnetic properties of superconductors of the second group. *Soviet Physics-JETP*, 5:1174–1182, 1957.
- [25] A. A. Abrikosov. The magnetic properties of superconducting alloys. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2(3):199–208, 1957.
- [26] Anthony J. Leggett. A theoretical description of the new phases of liquid ^3He . *Rev. Mod. Phys.*, 47(2):331–414, April 1975.

- [27] D. D. Osheroff, R. C. Richardson, and D. M. Lee. Evidence for a New Phase of Solid ^3He . *Phys. Rev. Lett.*, 28(14):885–888, April 1972.
- [28] Manfred Sigrist. Introduction to Unconventional Superconductivity. *AIP Conference Proceedings*, 789(1):165–243, September 2005.
- [29] D.R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition*. Number v. 85 in CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Ed. Taylor & Francis, 2004.
- [30] Tomoki Takezawa, Hitose Nagara, and Naoshi Suzuki. Ab initio calculations of superconductivity in palladium under pressure. *Phys. Rev. B*, 71(1):012515, January 2005.
- [31] J.W. Hill and D.K. Kolb. *Química para el nuevo milenio*. Prentice-Hall, 1999.
- [32] Wojciech Grochala and Peter P. Edwards. Thermal Decomposition of the Non-Interstitial Hydrides for the Storage and Production of Hydrogen. *Chemical Reviews*, 104(3):1283–1316, March 2004.
- [33] J. Vřešťál, J. Pinkas, A. Watson, A. Scott, J. Houserová, and A. Kroupa. Assessment of the thermodynamic properties and phase diagram of the Bi–Pd system. *Calphad*, 30(1):14–17, 2006.
- [34] N N Zhuravlev and L Kertes. Structure of superconductors. XI. Investigation of alloys of bismuth with platinum, ruthenium, osmium and iridium. [BiPt, Bi/sub 2/Pt]. *Sov. Phys. - JETP (Engl. Transl.); (United States)*, 5:6, December 1957.
- [35] J. Brasier and W. Hume-Rothery. The equilibrium diagram of the system bismuth-palladium. *Journal of the Less Common Metals*, 1(2):157–164, 1959.
- [36] N. Sarah and K. Schubert. Kristallstruktur von Pd₅Bi₂. *Journal of the Less Common Metals*, 63(2):P75–P82, 1979.
- [37] Y. C. Bhatt and K. Schubert. Kristallstruktur von PdBi_r. *Journal of the Less Common Metals*, 64(2):P17–P24, 1979.

- [38] K. Schubert, K. Anderko, M. Kluge, H. Beeskow, M. Ilschner, E. Dörre, and P. Esslinger. Strukturuntersuchung der Legierungsphasen Cu₂Te, CuTe, Cu₃Sb, InTe, Bi₂Se₃, Pd₅Sb₃ und Pd₅Bi₃. *Naturwissenschaften*, 40(9):269–269, January 1953.
- [39] I. R. Shein and A. L. Ivanovskii. Electronic band structure and Fermi surface of tetragonal low-temperature superconductor Bi₂Pd as predicted from first principles. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 26(1):1–4, January 2013.
- [40] Srinivasan Ramakrishnan, Bhanu Joshi, and A. Thamizhavel. -BiPd: a clean noncentrosymmetric superconductor. *Philosophical Magazine*, 97(36):3460–3476, 2017.
- [41] Donald R Askeland, Wendelin J Wright, and others. *Ciencia e ingeniería de materiales*. Cengage learning, 2017.
- [42] Anthony R West. *Solid state chemistry and its applications*. John Wiley & Sons, 2022.
- [43] K. D. Vernon-Parry. Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs Review*, 13(4):40–44, 2000.
- [44] Mike McElfresh. Fundamentals of magnetism and magnetic measurements. *Quantum Design*, 1(1):1–41, 1994.
- [45] B. D. Josephson. Possible new effects in superconductive tunnelling. *Physics Letters*, 1(7):251–253, 1962.
- [46] K Geim A, V Dubonos S, G S Lok J, Henini M, and C Maan J. Paramagnetic Meissner effect in small superconductors. *Nature*, 396(6707):144–146, 1998.
- [47] Yassine Slimani and Essia Hannachi. *Superconducting Materials: Fundamentals, Synthesis and Applications*. Springer Nature, 2022.
- [48] Raymond Chang and Kenneth A Goldsby. *Química*. AMGH Editora, 2013.