

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“Coexistencia de superconductividad y
ferromagnetismo en el sistema NiBi_3 ”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRA EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A

**FIS. ESMERALDA LIZET MARTÍNEZ
PIÑEIRO**

TUTOR: DR. ROBERTO ESCUDERO DERAT



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.

Con amor, para
mis padres y Juan Carlos

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

Quiero agradecer a la UNAM por brindarme la oportunidad de prepararme en sus aulas. En específico, al IIM por convertirse en mi segundo hogar durante tantos años.

También quiero dar las gracias al CONACYT por otorgarme la beca que me permitió realizar mis estudios de Maestría.

De igual manera, me siento muy agradecida con la Fundación Alberto y Dolores Andrade por apoyarme, tanto emocional como económicamente, durante 13 años para lograr mi formación profesional.

AGRADECIMIENTOS

Primero que nada, quiero agradecer a mis padres Xochitl Leticia Piñeiro Gomez y Tulio Martín Martínez Esquivel por haberme proporcionado todo lo que estuvo a su alcance para que pudiera acceder a una formación universitaria, al igual de brindarme siempre todo su amor y apoyo.

En segundo lugar, agradezco al Dr. Roberto Escudero Derat por compartirme durante todos estos años un poco de sus conocimientos.

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos a la Dra. Vivianne Marquina Fábrega, Dr. Doroteo Mendoza López, Dr. José I. Betancourt y Dr. Luis Antonio Pérez por sus consejos y orientación sobre este trabajo de tesis.

Al Dr. Francisco Morales, Dr. Gustavo Tavizon, Dr. Verdin, Dr. Lauro Bucio y Dr. Raul Escamilla les doy las gracias por todos los consejos y observaciones que me brindaron para la exitosa realización de esta investigación.

Sin duda, este trabajo no se pudo haber realizado sin la ayuda de Dra. Adriana Tejeda, Dr. Lorenzo Huerta, M. en C. Omar Novelo, F. Silvar, Sergio Serrano, Ing. Camacho quienes y el Sr. García, quienes ofrecieron amablemente sus servicios y propiciaron las condiciones necesarias para llevar a cabo los experimentos.

Agradezco a mis compañeros Marco Polo, Brenda, Eva, Francisco, Paola, Armando, Jesús y Nora por compartir aprendizajes, alegrías y frustraciones dentro del laboratorio.

Gracias a la Lic. Lilia García Vázquez, María Isabel Gómez Romero, María Esther Carrillo Espinosa y a María del Carmen Razo Ledesma por guiarme apropiadamente en todos los trámites a realizar durante mi estancia en el IIM.

Quiero dar un especial agradecimiento a mi amigo, M. en C. Dante A. Nava por ser mi corrector de estilo y compartir muchos de mis gustos y antojos.

A mis amigos María, Ana Bobadilla, Zaira, Celia, Toño, Quiela, Radillo, Noemi, Alvaro, Lisset, Laura, Eduardo, Roberto, Henrich, Yaxkin y Paco,

les agradezco todas las tareas y fiestas compartidas durante tantos años.

También quiero darle las gracias a mi abuelo José Piñeiro V. por su cariño y consejos. De igual manera agradezco a mis tios Ana, Perla, Maribel, Bertha, Carmela y Carlos, al igual que a mis primos Yessika, Jazmin, Ivan, Juan y Wendy por todo su apoyo y amor.

Además quiero agradecerle a mis hermanos Vicky y Luis por todas las peleas, regaños y alegrías vividas.

Por ultimo, quiero agradecer a Juan Carlos Martínez Barragan por ser la luz de mi vida e inspiración para seguir adelante todos los días

RESUMEN

Se sintetizaron muestras policristalinas de $NiBi_3$ por el método de estado sólido. El análisis de rayos X y el refinamiento de la estructura cristalina muestran que hay impurezas de Bi y $NiBi$ en una proporción menor al 3% en peso. El análisis elemental y las micrografías de SEM revelan que hay una composición homogénea de $NiBi_3$, sin ninguna traza de Ni . Las muestras superconductoras fueron estudiadas en polvo para determinar sus propiedades magnéticas y superconductoras. Mediciones de $M(H)$ por debajo de la temperatura crítica de 4.05 K muestran un comportamiento anómalo. A temperaturas superiores a los 750 K, el compuesto presenta características ferromagnéticas.

ABSTRACT

NiBi₃ polycrystals were synthesized via a solid state method. X-ray diffraction analysis shows that the main phase in the sample corresponds to *NiBi₃* in a weight fraction of 96,82% according to the refinement of the crystalline structure. SEM-EDS analysis reveal a homogeneous composition of *NiBi₃*, without *Ni* traces. The powder superconducting samples were studied by performing magnetic measurements. Isothermal measurements below the transition temperature show an anomalous behavior. Above the superconducting transition the compound presents ferromagnetic characteristics up to 750 *K*, well above the *Ni* and *NiBi* Curie temperature.

Índice general

1. INTRODUCCIÓN	7
2. ANTECEDENTES	10
2.1. SUPERCONDUCTIVIDAD	10
2.1.1. TEORÍA BCS	15
2.2. FERROMAGNETISMO	17
2.3. COEXISTENCIA DE SUPERCONDUCTIVIDAD Y MAGNETISMO	19
2.3.1. SUPERCONDUCTIVIDAD REENTRANTE	21
2.3.2. COEXISTENCIA DE SUPERCONDUCTIVIDAD Y ANTIFERROMAGNETISMO	21
2.3.3. SUPERCONDUCTIVIDAD INDUCIDA POR CAMPO MAGNÉTICO	23
2.3.4. FERMIONES PESADOS	24
2.3.5. SUPERCONDUCTORES FERROMAGNÉTICOS	24
3. CARACTERÍSTICAS DEL SISTEMA Ni-Bi	28
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	31
4.1. SÍNTESIS DE LAS MUESTRAS	31
4.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	32
4.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	32
4.2.2. REFINAMIENTO POR EL MÉTODO DE RIETVELD	33
4.2.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	36
4.3. MAGNETISMO Y SUPERCONDUCTIVIDAD	38
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42
5.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	42
5.1.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	42
5.1.2. REFINAMIENTO POR EL MÉTODO DE RIETVELD	43
5.1.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	48
5.2. PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y SUPERCONDUCTORAS	51
5.2.1. PROPIEDADES MAGNÉTICAS	51

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	0
5.2.2. PROPIEDADES SUPERCONDUCTORAS	56
6. CONCLUSIONES	64

Índice de figuras

2.1.	Un material superconductor tiene resistencia cero. Se muestra la gráfica de $R(T)$ de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ en donde se observa como la resistencia disminuye abruptamente a cero a $T_c = 93$ K.	11
2.2.	Las líneas de campo magnético penetran en el material cuando se encuentra a $T > T_c$ y posteriormente son expulsadas cuando $T < T_c$	11
2.3.	Gráfica de magnetización en función del campo aplicado ($M(H)$) donde se puede identificar que para un superconductor tipo I hay un solo campo crítico H_c , en el cual la magnetización cae abruptamente a cero, mientras que en los superconductores tipo II, la magnetización disminuirá lentamente entre H_{c1} y H_{c2}	13
2.4.	Gráfica de $H(T)$ donde se muestra que entre H_{c1} y H_{c2} hay un estado mixto conformado por vórtices (zona clara) y únicamente por debajo de H_{c1} (zona oscura) se presentará el efecto Meissner	14
2.5.	Ciclo de histéresis de un material ferromagnético típico en el que se indica su magnetización de saturación M_s , su magnetización remanente M_r y el campo coercitivo H_{coerc}	18
2.6.	Estructura de $PbMo_6S_8$ que ejemplifica la celda típica de los compuestos conocidos como fases de Chevrel.	21
2.7.	Típica gráfica $R(T)$ que muestra el comportamiento reentrante de $H_0Mo_6S_8$, con una $T_{c1} = 1.82K$ y $T_{c2} = 0.612K$ durante ZFC y $T_{c2} = 0.666K$ en FC.	22
2.8.	Gráficas de $H_{c2}(T)$ de muestras policristalinas de $NdRh_4B_4$, $ErRh_4B_4$, $SmRh_4B_4$ y $TmRh_4B_4$	23
2.9.	El magnetismo y la superconductividad pueden coexistir de diversas formas. Las flechas azules representan la magnetización espontánea. <i>a)</i> Dominios en un estado ferromagnético de multidominios. <i>b)</i> Estructura magnética espiral de un superconductor ferromagnético isotrópico. <i>c)</i> Estado de vórtice espontáneo en un superconductor.	26
3.1.	El diagrama de fases del sistema $Ni - Bi$. Se muestra con color rojo el área donde se encuentra $NiBi_3$, dejando claro que es un compuesto estequiométrico conformado por 75 % at. de bismuto y un 25 % at. de níquel.	29

4.1.	En esta imagen se observa una representación del horno que se instala en el SQUID para hacer medidas a temperaturas entre 300 y 800 K.	39
4.2.	El portamuestras se elaboró con un trozo de papel aluminio de 20X2 cm. En b) se observa que la muestra debe colocarse a 4 cm de una de las puntas y se dobla el papel aluminio por la mitad. En c) se observa como se dobla otra vez el papel aluminio para envolver la muestra. En d) el papel aluminio se enrolla y se coloca en un extremo de la caña con la que se colocan las muestras en el SQUID. En e) se observa una fotografía de como queda el portamuestras.	40
5.1.	Difractogramas de rayos X de $NiBi_3$. En la parte superior está el difractograma de $NiBi_3$ puro reportado en las tarjetas ICSD 58821, y en la parte inferior se presentan las tres muestras obtenidas por la técnica de rayos X de polvos. Se indican con * las reflexiones pertenecientes a las impurezas de Bi y con + a las impurezas de $NiBi$. .	44
5.2.	Refinamiento de la estructura de $NiBi_3$ para las tres muestras. Los puntos representan los datos experimentales, la línea continua el patrón observado, las líneas verdes verticales indican las reflexiones de Bragg para $NiBi_3$, Bi y $NiBi$, respectivamente, y la línea azul indica la diferencia entre el patrón observado y el calculado.	45
5.3.	a) Imagen de la celda de $NiBi_3$ obtenida a través del programa Crystal Maker. b) muestra la celda en el plano YZ , donde se puede apreciar las cadenas en zig-zag que conforman los átomos de níquel. d) en el plano XZ se observa que los átomos de bismuto y níquel conforman los vértices de una pirámide generando estructuras como las mostradas en c)	49
5.4.	En esta figura podemos ver las micrografías obtenidas a través de un microscopio de barrido donde se distinguen las zonas correspondientes a $NiBi_3$ y $NiBi$. a) Muestra 1, b) Muestra 2 y c) la muestra 3. Comparamos nuestras imágenes con la reportada por Yoshida [63] d), en donde se observa claramente que el níquel se puede distinguir fácilmente del resto de los compuestos. Acercamiento de una zona de cada una de las muestras correspondiendo la imagen e) a la muestra 1, f) a la muestra 2 y g) a la muestra 3	50
5.5.	Aquí se muestran las gráficas obtenidas por análisis elemental de las zonas de $NiBi$ y $NiBi_3$	52
5.6.	Comportamiento del campo aplicado en función de la temperatura de todas las muestras. En los recuadros se observa una magnificación de la parte central del ciclo, donde se puede distinguir la histéresis irreversible de las muestras 1 y 2, lo cual es una característica del comportamiento ferromagnético.	53
5.7.	Comportamiento ferromagnético de las muestras a temperaturas mayores a la T_c . Se distingue claramente una histéresis ferromagnética a diferentes temperaturas.	54

5.8. Mediciones de $M(H)$ a 700 y 750 K de la muestra 2. Las mediciones realizadas con el horno instalado en el SQUID demuestran que el ferromagnetismo de la muestra prevalece al sobrepasar las temperaturas de Curie de las impurezas encontradas en nuestro compuesto, permitiendo con ello demostrar que $NiBi_3$ es el compuesto ferromagnético.	55
5.9. Campos coercitivos en función de la temperatura de la muestra 2.	56
5.10. Susceptibilidad molar de cada muestra. En el recuadro se hace un acercamiento a la zona donde ocurre la transición superconductor. En la muestra 1 se nota una anomalía producida por sus impurezas.	57
5.11. En esta imagen se comparan las fracciones Meissner y las shielding de las tres muestras obtenidas. Se observa que la muestra 3 es la que posee el mayor porcentaje de fracción Meissner y shielding.	59
5.12. En esta imagen se observan las gráficas de $M_{masa}(H)$ de las tres muestras.	60
5.13. Grafica de $M(H)$ del material superconductor $NiBi$ con exceso de níquel. Del lado derecho se observa una tabla con los resultados de EDS obtenidos por el mismo microscopio de barrido y detector usados en la elaboración de esta tesis. La tabla muestra que hay un exceso considerable de níquel en las zonas analizadas. Esta imagen se tomó del trabajo de tesis de la Quím. Brenda L. Ruiz Herrera [82] .	61
5.14. En estas gráficas se comparan la magnetización del $NiBi_3$ con la que tendrían las muestras superconductoras sin la señal ferromagnética (S-F).	61
5.15. El cálculo de los campos críticos a $T=0$ característicos de $NiBi_3$ se efectuó a partir del ajuste lineal de la gráfica de $H_c(T)$ de los datos obtenidos a partir de diversas mediciones de $M(H)$ a diferentes temperaturas.	62

Índice de Tablas

3.1. Parámetros de red y posiciones atómicas de $NiBi_3$ reportados por primera vez por Fjellvag [59]. Las desviaciones estándar se encuentran indicadas con paréntesis.	30
3.2. Propiedades magnéticas de los compuestos del sistema $Ni - Bi$. . .	30
5.1. Parámetros refinados de la fase de $NiBi_3$ de las tres muestras sintetizadas y los obtenidos en la literatura. La desviación estándar de cada uno de los valores se encuentra indicado entre paréntesis.	46
5.2. Porcentaje en peso de las impurezas de bismuto y de NiBi en las tres muestras de $NiBi_3$	47
5.3. Porcentajes atómicos de Ni y Bi obtenidos por análisis elemental en las zonas correspondientes a $NiBi$ y $NiBi_3$ observadas en microscopia electrónica de barrido.	51
5.4. Tabla de los parámetros superconductores de GL con sus correspondientes incertidumbres.	63

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

Los materiales superconductores son aquellos que presentan resistencia eléctrica cero y diamagnetismo perfecto al encontrarse a una temperatura menor a su temperatura crítica superconductor (T_c). En los superconductores convencionales se ha logrado explicar este fenómeno por medio de la teoría BCS, la cual se discutirá brevemente en el siguiente capítulo.

La superconductividad y el magnetismo son dos fenómenos antagónicos. Esto es debido a que un campo magnético aplicado puede destruir la superconductividad convencional [1] por dos motivos principales: el efecto orbital y el límite paramagnético.

El efecto orbital corresponde a la acción del campo magnético en el espín del electrón. En otras palabras, cuando se aumenta el campo, los electrones describen movimientos circulares mientras disminuye el radio en el que se mueven. Si el radio es menor a la longitud de coherencia, el parámetro de orden del superconductor se destruye. El campo crítico orbital, H_{c2}^{orb} , se define como:

$$H_{c2}^{orb}(T) = \frac{\phi_0}{2\pi\xi^2(T)}, \quad (1.1)$$

donde $\phi_0 = \frac{h}{4\pi e}$ es el campo magnético de un cuanto de flujo y ξ es la longitud de coherencia. A su vez, ξ es proporcional al inverso de la masa efectiva del electrón (m^*), por lo que:

$$H_{c2}^{orb}(T) \propto (m^*)^2 \quad (1.2)$$

Por otra parte, el efecto paramagnético ocurre cuando el campo magnético tiende a alinear los espines de los electrones que forman el par de Cooper. Si se aumenta el campo, se tiene que perder energía de condensación rompiendo los pares de Cooper para poder alinear los espines. A temperatura cero, el campo crítico paramagnético, H_{c2}^{para} , puede ser expresado como [2]:

$$H_{c2}^{para}(0) = \frac{\sqrt{2}\Delta(0)}{g\mu_B}, \quad (1.3)$$

donde $\Delta(0)$ es el valor de la brecha superconductor a temperatura cero, μ_B es el magnetón de Bohr y g es el factor de Landé. Empleando la teoría BCS de la superconductividad y $g=2$, el campo paramagnético se expresa en Teslas (T) como:

$$H_{c2}^{para}(0) = 1.85T_c, \quad (1.4)$$

donde T_c es la temperatura crítica superconductor en K y la constante 1.85 se expresa en T/K .

Estos fenómenos dejan claro que un material ferromagnético puede destruir la superconductividad al poseer por definición un campo magnético interno. Es por esta razón que se ha buscado exhaustivamente una explicación a la relación entre estos dos fenómenos.

En 1957, Ginzburg [3] estudió la posibilidad de que el ferromagnetismo y la superconductividad pudieran coexistir. Él llegó a la conclusión de que estos estados podrían encontrarse en el mismo sistema siempre y cuando la inducción creada por la magnetización no excediera el campo crítico superconductor del material. Años más tarde, Matthias [4] estudió aleaciones de lantano-gadolinio, en los cuales pequeñas concentraciones de impurezas magnéticas destruían la superconductividad, reiterando lo concluido por Ginzburg. Posteriormente en los años 1970's se descubrieron los boruros de rodio ($ErRh_4B_4$) y las fases de Chevrel ($HoMo_6S_8$). En estos compuestos, la superconductividad y el ferromagnetismo coexisten en un estrecho intervalo de temperatura, debido a que se genera una estructura ferromagnética modulada al enfriar estos materiales por debajo de la T_c . Si estos compuestos se enfrían aún más, el ferromagnetismo se vuelve uniforme y destruye la superconductividad. El estado magnético modulado existe cuando su periodo es menor a la longitud de coherencia de los pares de Cooper, por lo que el campo magnético promedio que actúa sobre los pares es cero. En el año 2001 se reportaron cuatro compuestos, UGe_2 [5], $URhGe$ [6], UIr [7] y $UCoGe$ [8], en los cuales se comprobó experimentalmente la coexistencia de superconductividad y ferromagnetismo.

El objetivo de esta tesis es estudiar la coexistencia del ferromagnetismo y la superconductividad en el compuesto binario $NiBi_3$, el cual es un material superconductor conformado por un elemento ferromagnético. Para este compuesto no se han estudiado a profundidad sus propiedades superconductoras y magnéticas, a pesar de haber sido sintetizado y descubierto en los años 1960's [9, 10, 11, 12].

En esta investigación se sintetizaron muestras de $NiBi_3$ y se caracterizaron sus estructuras cristalinas y sus propiedades magnéticas y superconductoras. Este estudio permitió descubrir que el estado superconductor coexiste con el ferromagnético, un comportamiento que no ha sido reportado hasta ahora en este tipo de compuestos.

Esta tesis se divide en 6 capítulos. El primero corresponde a la presente introducción. En el segundo capítulo se menciona una breve explicación de los fundamentos físicos de los fenómenos de superconductividad y ferromagnetismo, y se presentan los principales trabajos experimentales que describen la coexistencia del magnetismo y la superconductividad. El tercer capítulo habla sobre las propiedades del sistema $NiBi_3$. En el cuarto se describen con detalle los procedimientos experimentales desarrollados para la síntesis y caracterización de $NiBi_3$. El quinto capítulo muestra los resultados obtenidos y el análisis de los mismos. Finalmente, en el sexto capítulo se expresan las conclusiones derivadas de este trabajo. Además se incluye un Apéndice donde se presentan las tarjetas ICSD empleadas durante la caracterización de las muestras y otro en el que se escriben los resultados obtenidos en el refinamiento por el método de Rietveld de las fases que corresponden a las impurezas.

Por último se anexa el artículo publicado en la revista *Solid State Communications* que se deriva de la presente investigación.

Capítulo 2

ANTECEDENTES

2.1. SUPERCONDUCTIVIDAD

En 1911 Kamerlingh Onnes [13] observó por primera vez el fenómeno de la superconductividad en mercurio. Posteriormente, se descubrió que los materiales superconductores presentan dos fenómenos que los caracterizan al encontrarse a una temperatura menor a la temperatura crítica T_c . El primero de ellos consiste en que la resistividad eléctrica de estos materiales disminuye abruptamente a cero (fig. 2.1). El segundo de ellos es el efecto Meissner, en el cual los superconductores generan un campo magnético opuesto a un campo externo aplicado, que expulsa las líneas de campo de su interior, transformándose así en materiales diamagnéticos perfectos con $\chi = -1$ (en el sistema MKS), tal y como se puede apreciar en la fig. 2.2.

El estado superconductor es aquel en el que los electrones se ordenan en pares por medio de un fonón. A estos pares se les llama pares de Cooper y fueron propuestos por Bardeen, Cooper y Schrieffer en su teoría BCS [15, 16]. Este estado ordenado se puede observar debido a que la entropía del material disminuye enormemente al pasar del estado normal al superconductor.

En el estado superconductor la capacidad calorífica a bajas temperaturas, tiene un comportamiento exponencial de la forma $e^{-E_g/2k_B T}$, donde k_B es la constante de Boltzman, E_g es la energía de la brecha y T es la temperatura. Esto sugiere que existe una brecha y que los electrones deben ser excitados para cruzarla. La energía de esta brecha disminuye continuamente hasta llegar a cero cuando aumentamos la temperatura hasta la T_c . Aunado a esto, no existe un calor latente ni una discontinuidad en la entropía, lo que claramente muestra que la transición superconductor es de segundo orden.

Cuando un superconductor en estado normal se enfría lentamente por debajo de su T_c sin ningún campo magnético, se le conoce como un proceso *zero-field-cooling* (ZFC) o *shielding*[17]. Si en este estado se coloca un campo magnético externo, en la superficie del superconductor se generará una corriente que a su vez produce un

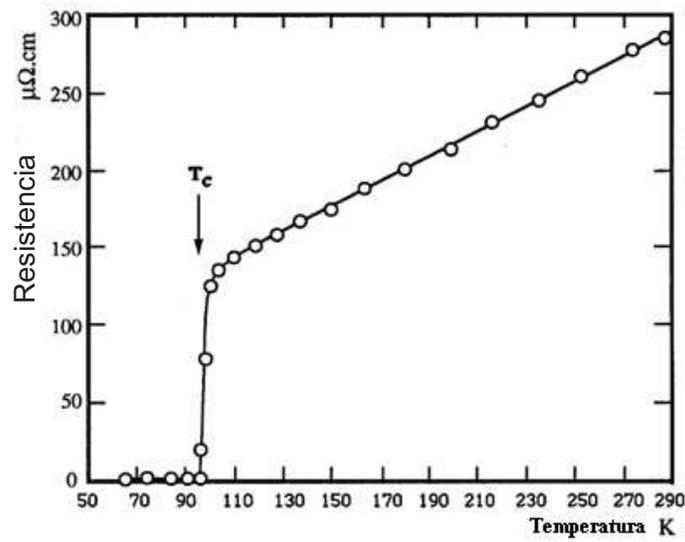


Figura 2.1: Un material superconductor tiene resistencia cero. Se muestra la gráfica de $R(T)$ de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ en donde se observa como la resistencia disminuye abruptamente a cero a $T_c = 93 \text{ K}$.

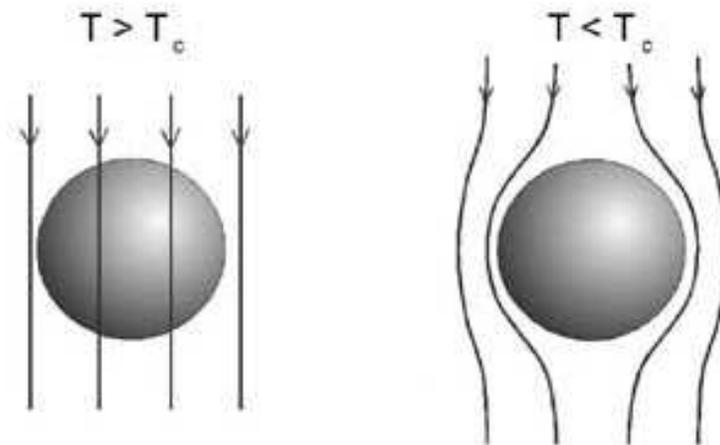


Figura 2.2: Las líneas de campo magnético penetran en el material cuando se encuentra a $T > T_c$ y posteriormente son expulsadas cuando $T < T_c$.

campo magnético en sentido contrario al campo aplicado, el cual no dejará que el campo externo penetre en el interior del superconductor [18]. En cambio, si el mismo material se coloca en un campo magnético a una temperatura mayor a la de su T_c , el campo penetrará dentro de él, pero si el material se enfría por debajo de su T_c y se aplica un campo magnético, el campo será expulsado del interior del material, produciendo el conocido efecto Meissner. Al proceso de enfriar el material después de haber alcanzado la T_c se conoce como *field-cooling* (FC).

Un material superconductor tipo I presentará el efecto Meissner siempre y cuando H no exceda un valor crítico conocido como campo crítico termodinámico, H_c . Por otra parte, los superconductores tipo II no deben exceder el campo crítico inferior, $H_{c1} < H_c$, para presentar este efecto.

En una gráfica de magnetización en función del campo aplicado $M(H)$, como la que se muestra en la fig. 2.3, se observa que el superconductor tipo I seguirá en este estado hasta alcanzar el valor H_c . En los superconductores de tipo II se observará el estado superconductor hasta un valor conocido como campo crítico superior H_{c2} , cuyo valor es mayor a H_{c1} . En un superconductor tipo II, el campo crítico inferior se define como el valor en el campo magnético aplicado para el que comienzan a entrar líneas de campo en el material. En cambio, el campo crítico superior H_{c2} , es el campo magnético aplicado necesario para desaparecer la superconductividad. Entre H_{c1} y H_{c2} penetran líneas de campo dentro del superconductor generando un estado vórtice, un campo $B \neq 0$ y un efecto Meissner incompleto, lo cual se ejemplifica en la fig. 2.4.

Cuando los campos magnéticos aplicados exceden ciertos valores críticos, el flujo magnético puede entrar en el superconductor de tres formas distintas:

1. Todo el superconductor cambia al estado normal cuando $H \geq H_c$.
2. El superconductor entra a un estado intermedio, en el cual se divide en regiones superconductoras y de estado normal. Esto ocurre a $H < H_c$ y depende de la forma del superconductor y de la dirección del campo aplicado.
3. El superconductor entra en un estado mixto en el cual los flujos magnéticos entran en el superconductor en forma de cuantos de flujo individuales, es decir, en unidades de $\phi_0 = h/2e$. Esto ocurre cuando el campo magnético en la superficie del superconductor alcanza un valor conocido como campo crítico inferior, H_{c1} (el cual es menor a H_c), y permanece en ese estado mientras $H < H_{c2}$.

Los valores de los campos críticos para diferentes superconductores han mostrado tener un comportamiento parabólico como función de la temperatura, por lo que sus valores pueden ser aproximados a través de la ley de Tuyn:

$$H_c(T) = H_c(0) \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^2 \quad (2.1)$$

Otra forma de determinar los campos críticos es empleando la aproximación de

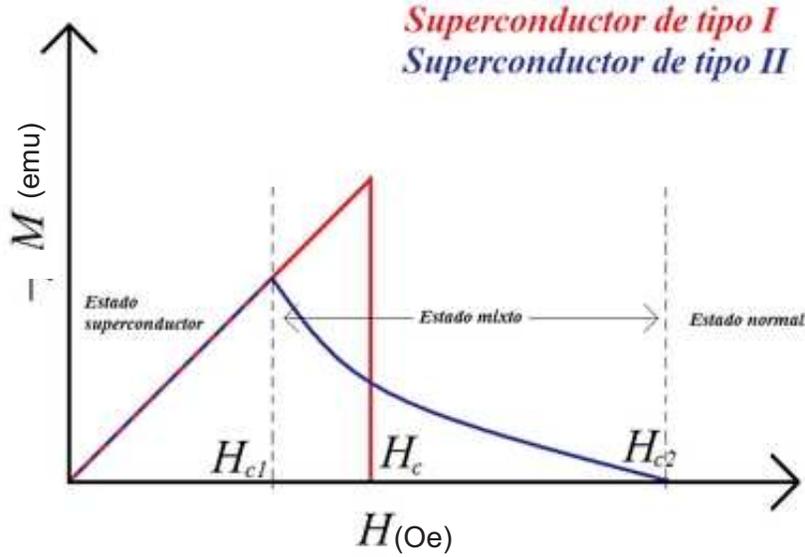


Figura 2.3: Gráfica de magnetización en función del campo aplicado ($M(H)$) donde se puede identificar que para un superconductor tipo I hay un solo campo crítico H_c , en el cual la magnetización cae abruptamente a cero, mientras que en los superconductores tipo II, la magnetización disminuirá lentamente entre H_{c1} y H_{c2} .

Werthamer-Helfand-Hohenberg (WHH)[19]:

$$H_{c2}(0) = 0.693T_c \left(\frac{dH_{c2}}{dT} \right) \Big|_{T \simeq T_c} \quad (2.2)$$

Donde $\frac{dH_{c2}}{dT}$ es la pendiente de la curva $H_{c2}(T)$ cerca de la T_c .

La magnetización de un superconductor depende de la forma en que el campo magnético es aplicado. Se observa una “histéresis” cuando el campo magnético aplicado se incrementa de cero a un campo determinado, posteriormente se disminuye el campo hasta que alcanza el valor negativo del campo aplicado y nuevamente vuelve a cero. Estas histéresis varían al cambiar el campo aplicado y la temperatura.

En 1950, Ginzburg y Landau (GL) [21] crearon una teoría fenomenológica que explica las propiedades macroscópicas de un superconductor usando funciones termodinámicas [22]. Esta teoría está basada en la existencia de un parámetro de orden [23, 24], que se define de forma natural por la presencia de los electrones superconductores. Considerando esto, se define el parámetro de orden como una función de onda $\psi(r)$ que varía espacialmente y sirve para definir la densidad de electrones superconductores como $n_s = |\psi(r)|^2$.

A partir de la aplicación del principio variacional y suponiendo series de expansión

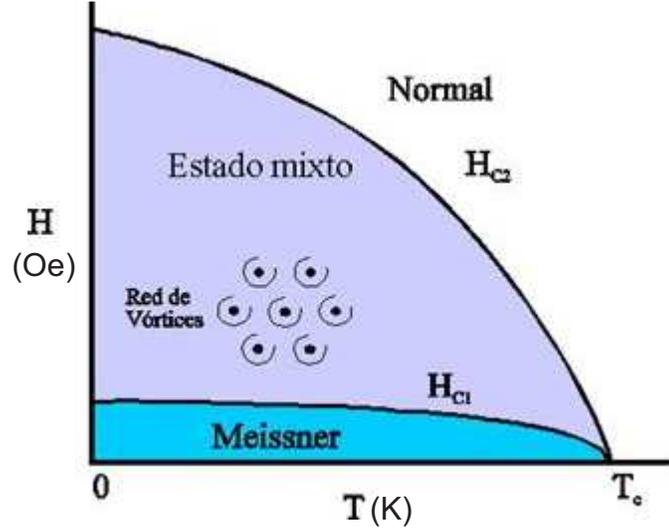


Figura 2.4: Gráfica de $H(T)$ donde se muestra que entre H_{c1} y H_{c2} hay un estado mixto conformado por vórtices (zona clara) y únicamente por debajo de H_{c1} (zona oscura) se presentará el efecto Meissner

de la energía libre Helmholtz en potencias de ψ y $\nabla\psi$ con los parámetros $\alpha < 0$ y $\beta > 0$ que dependen de la temperatura, Ginzburg y Landau derivaron una ecuación diferencial:

$$-\alpha\psi = \beta|\psi|^2\psi + \frac{1}{2m^*}\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e^*}{c}\bar{A}\right)^2\psi \quad (2.3)$$

donde \bar{A} es el vector de potencial electromagnético, e^* y m^* corresponden respectivamente a la carga y la masa efectiva de las partículas en el estado superconductor.

Además, la ecuación que describe la supercorriente de partículas (J_s) es:

$$J_s = \frac{e^*\hbar}{i2m^*}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) - \frac{e^{*2}}{m^*c}|\psi|^2\bar{A} \quad (2.4)$$

A partir de las ecuaciones de Ginzburg-Landau se pueden determinar los parámetros superconductores que permiten caracterizar y comprender más a fondo los materiales superconductores. Estos parámetros son:

Longitud de Coherencia de GL ξ_{GL} . Es la distancia a la cual la concentración de electrones superconductores no cambia drásticamente al variar el campo magnético. Se define como:

$$\xi_{GL}(T) = \frac{\hbar}{|2m^*\alpha(T)|^{1/2}}, \quad (2.5)$$

También se puede definir a $T=0$ como:

$$\xi_{GL}(0) = \sqrt{\frac{\phi_0}{2\pi H_{c2}(0)}}, \quad (2.6)$$

donde ϕ_0 es el cuanto de flujo.

Longitud de Penetración de GL λ_{GL} . Mide la distancia que puede penetrar un campo magnético a un superconductor, tal que:

$$\lambda_{GL} = \sqrt{\frac{m^*}{4\mu_0 e^{*2}}}, \quad (2.7)$$

donde μ_0 es la permeabilidad magnética en el vacío.

Parámetro Ginzburg-Landau κ . Este parámetro relaciona la longitud de coherencia y la de penetración, permitiéndonos saber si se trata de un superconductor del tipo I cuando su valor es inferior a $1/\sqrt{2}$ o si se trata de superconductores del tipo II cuando su valor es mayor a $1/\sqrt{2}$ [25].

$$\kappa = \frac{\lambda_{GL}}{\xi_{GL}},$$

2.1.1. TEORÍA BCS

Por su parte, Bardeen, Cooper y Schrieffer realizaron la primera teoría microscópica de la superconductividad en 1957. A continuación se dará una breve explicación de esta teoría.

Sabemos que un par de electrones pueden tener una interacción atractiva entre ellos por medio de un proceso de dispersión que incluye el intercambio de fonones virtuales. Esto se debe a que el primer electrón distorsiona la red atrayendo hacia él los iones positivos vecinos. El segundo electrón es atraído a la región de la carga positiva creada por el primer electrón, pero la distancia entre ellos es lo suficientemente grande como para reducir la repulsión Coulombiana.

La distorsión de la red por el primer electrón con vector de onda k_1 , corresponde a la emisión de un fonón virtual con vector de onda q .

$$k_1 \longrightarrow k'_1 + q, \quad (2.8)$$

donde $k'_1 = k_1 - q$

El segundo electrón con vector de onda k_2 absorbe el fonón virtual y es dispersado a $k'_2 = k_2 + q$. La conservación del momento total $\hbar k$ para todo el proceso es expresado en términos de los vectores de onda:

$$k_1 + k_2 \longrightarrow k'_1 + k'_2 \quad (2.9)$$

En estos electrones ocurre una disminución de la energía cerca de la energía de Fermi, E_F . Donde su interacción atractiva domina la repulsión de Coulomb que ha sido apantallada. A estos pares de electrones se les conoce como pares de Cooper.

Los electrones que pueden participar en la superconductividad son aquellos que están dentro de un intervalo de ancho $\hbar\omega$ alrededor de la energía de Fermi, en cuyo caso hay estados vacíos disponibles cerca de E_F , en los cuales los electrones pueden ser dispersados. Es energéticamente favorable que $k_1 = -k_2$ y los espines intrínsecos s de los dos electrones sean opuestos. El estado superconductor BCS es un estado con espín total $S = 0$. Cada electrón con vector de onda k y espín $s \uparrow$ será apareado con con un electrón de vector de onda $-k$ y espín $-s \downarrow$ en un par de Cooper, el cual es representado por $(k \uparrow, -k \downarrow)$. La transición al estado superconductor corresponde a una condensación de los electrones de conducción en el espacio de momentos.

La teoría BCS predice una brecha de energía en la superficie de Fermi. Los estados de electrones apareados están colocados debajo de la brecha, mientras que los electrones normales desapareados o cuasipartículas están sobre la brecha.

De acuerdo a la teoría BCS, las diferencias esenciales entre el estado superconductor y el normal consisten solamente en la interacción atractiva neta entre pares de electrones debidos al intercambio de fonones virtuales. En la aproximación más simple, las interacciones electrón-fonón y coulombianas se consideran de corto alcance, isotrópicas y con una magnitud constante de energía interna $U < 0$ dentro de una delgada capa de energía con espesor $\approx \hbar\omega(q)$ centrada en E_F . U es cero fuera de esta capa de energía.

Cuando T crece, aumenta el número de electrones que son excitados a través de la brecha de energía. Las fluctuaciones térmicas destruyen la superconductividad a $T > T_c$. Estas cuasipartículas pueden ser dispersadas como en el estado normal, pero sigue siendo un condensado de pares de Cooper superconductores.

La teoría BCS predice que para un acoplamiento débil se cumple que:

- La brecha de energía superconductor a $T=0$ K, $(\varepsilon(0))$, es:

$$2\varepsilon(0) \frac{2\hbar\omega(q)}{\text{senh}[1/\rho(E_F)U]} = 3.52k_B T_c, \quad (2.10)$$

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

- La energía de condensación del estado base de un superconductor a $T=0$ K y $H=0$

$$G_n - G_s = \frac{\mu_0 H_{c0}^2}{2} = \frac{\rho(E_F)\varepsilon^2(0)}{2}, \quad (2.11)$$

donde G_n es la energía libre de Gibbs por unidad de volumen del estado normal, mientras que G_s es la energía libre de Gibbs por unidad de volumen del estado

superconductor, H_{c0} es el campo magnético crítico termodinámico a $T=0$ K y μ_0 es la permeabilidad magnética en el vacío.

- Temperatura de transición superconductor esta determinada por:

$$k_B T_c = 1.14 \hbar \omega(q) \exp \left[-\frac{1}{\rho(E_F) U} \right] = \frac{2\varepsilon(0)}{3.52}, \quad (2.12)$$

- Salto del calor específico a T_c sigue que:

$$C_{es} - C_{en} = 1.43 \gamma T_c, \quad (2.13)$$

donde C_{es} es la contribución del calor específico de los electrones, C_{en} es la contribución del calor específico de los electrones en el estado normal y γ es el coeficiente del termino lineal en el calor específico electrónico en el estado normal.

- Efecto isotópico para T_c

$$T_c \propto \hbar \omega(q) \propto \Theta_D \propto M^{-1/2}, \quad (2.14)$$

donde M es el promedio de la masa ionica y Θ_D es la temperatura de Debye.

La teoría BCS obtiene unas relaciones equivalentes a las expresiones de Ginzburg-Landau cerca de T_c . La longitud de coherencia a $T=0$ K está dada por:

$$\xi_0 = \frac{\hbar v_F}{\pi \varepsilon(0)} \quad (2.15)$$

Esta expresión es válida cuando el camino libre medio del electrón (l) cumple que $l \gg \xi_0$.

2.2. FERROMAGNETISMO

Un material es ferromagnético cuando hay una magnetización espontánea a pesar de que no exista un campo magnético aplicado [26]. Un ferromagneto está conformado por dominios, los cuales son pequeñas regiones en las que la magnetización local alcanza el valor de saturación. Cada dominio esta separado por medio de una pared. La dirección de magnetización en cada dominio es diferente. Macroscópicamente, al aplicar un campo magnético externo, los dominios se alinean moviendo sus paredes. En general, la magnetización macroscópica de un ferromagneto es cero, aún cuando no se aplique un campo. Esto ocurre porque, a pesar de que cada dominio tiene una magnetización de saturación, la suma total de las direcciones de magnetización de todos los dominios es cero.

Las paredes de los dominios se clasifican de acuerdo al ángulo de magnetización entre ellos, las más comunes son las paredes de Bloch y la de Néel. La primera

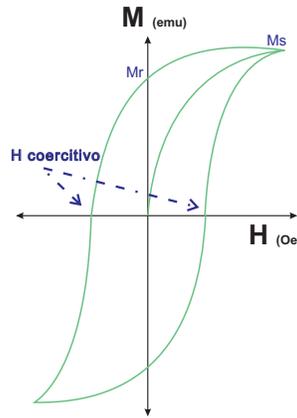


Figura 2.5: Ciclo de histéresis de un material ferromagnético típico en el que se indica su magnetización de saturación M_s , su magnetización remanente M_r y el campo coercitivo H_{coerc} .

separa dominios con una magnetización opuesta, es decir, con un ángulo de 180° entre ellos, mientras la segunda separa dominios perpendiculares con un ángulo de 90° .

En los cristales hay direcciones que son fáciles de magnetizar y otras que no, por lo que un cristal posee ejes de fácil o difícil magnetización.

Al medir magnetización en función del campo aplicado en un material ferromagnético se observará un ciclo de histéresis. Primero la muestra alcanzará su magnetización de saturación M_s si se aplica un campo magnético externo H lo suficientemente intenso. Después, al reducir el campo aplicado, la magnetización se reducirá hasta que el campo aplicado llegue a cero y quede una magnetización remanente (M_r). Si se invierte la dirección del campo magnético aplicado, habrá un valor en el que la magnetización se vuelva cero. A este valor se le conoce como campo coercitivo (H_{coerc}), que es el campo aplicado necesario para anular la magnetización. Un ferromagneto se puede caracterizar por medio de M_s , M_r y H_{coerc} . Estas características de la histéresis se observan en la fig. 2.5.

Durante la magnetización de un ferromagneto ocurren varios fenómenos. Uno de ellos es el movimiento de las paredes de los dominios, ya que los dominios que se alinean favorablemente con el campo aplicado, aumentan su tamaño y disminuye en los que están desalineados. Otro fenómeno consiste en que si se aplican campos altos y la energía de anisotropía es superada (es decir, la energía necesaria para cambiar el ángulo en el que apunta el espín), la dirección de magnetización puede girar y alinearse con la del campo magnético aplicado. También puede haber una rotación coherente de los dominios con la dirección del campo magnético, no importando que se trate del eje fácil o del difícil.

En algunos casos las paredes de los dominios no se pueden mover debido a esfuerzos o impurezas que se encuentren dentro del material. Esto incrementa la coercitividad.

También se puede observar el efecto Barkhausen [27], en el cual la magnetización cambia a través de una serie de pasos discontinuos ocasionados por el movimiento de las fronteras de los dominios, por lo que se observan pequeños pasos en las curvas de magnetización.

2.3. COEXISTENCIA DE SUPERCONDUCTIVIDAD Y MAGNETISMO

En los años 1950's se realizaron las primeras investigaciones que observaron la relación entre la superconductividad y ferromagnetismo. Para este fin, se estudio un material superconductor con impurezas magnéticas en soluciones de lantano-gadolinio [28]. Esta investigación demostró que la concentración de impurezas disminuye la T_c en forma lineal. Al incrementarse las impurezas de Gd a una concentración mayor al 1 %, la superconductividad del sistema se destruye y, al alcanzar el 3 %, el material presenta un comportamiento ferromagnético. Esto ocurre en un superconductor convencional, debido a que los electrones que conforman el par de Cooper tienen espín opuesto e interaccionan con el momento magnético μ de los iones o con un campo magnético aplicado H de dos formas: 1) via interacción Zeeman de H o el campo de intercambio generado por μ con el espín S de un electrón de conducción, y 2) via la interacción electromagnética del vector potencial asociado con H o μ , con el momento k del electrón de conducción. Con estas interacciones aumenta la energía de uno de los electrones del par de Cooper, mientras que disminuye la del otro, provocando el rompimiento del par.

Teóricamente, Abrikosov y Gor'kov (AG) [29] hicieron una aproximación en la que hay un rompimiento de pares en las aleaciones superconductoras con impurezas paramagnéticas [30]. Ellos suponen que el acoplamiento de los espines de los electrones de conducción se logra mediante la interacción de intercambio de Heisenberg. Con este fin consideran que el parámetro de orden superconductor es espacialmente constante y que la impureza no interactúa, teniendo como resultado un estado base magnético aislado. También emplea la primera aproximación de Born para tratar la amplitud de las dispersiones provocada por las impurezas magnéticas.

Esta teoría logra predecir que la transición del estado normal al superconductor a campo cero es de segundo orden, y que existe una región superconductor sin brecha energética en el intervalo de temperatura de $0.91\alpha_{c\gamma} \leq \alpha \leq \alpha_{c\gamma}$, donde α es el parámetro de rompimiento de pares y $\alpha_{c\gamma}$ representa al parámetro de rompimiento de pares cuando la superconductividad desaparece completamente.

Usando la aproximación de Born, α está dado por

$$\alpha = \tau^{-1} = \hbar n \rho(E_F) J^2 (g_J - 1)^2 J(J + 1), \quad (2.16)$$

donde τ es el tiempo de relajación, n la concentración de la impureza paramagnética,

$\rho(E_F)$ es la densidad de estados a nivel de Fermi, g_J es el factor de Landé y J es el momento angular total.

La Teoría de AG representa la variación de la temperatura crítica con la concentración de las impurezas paramagnéticas por medio de la ecuación:

$$\frac{dT_c}{dn}|_{n=0} = \alpha\rho(E_F)J^2(g_j - 1)^2J(J + 1), \quad (2.17)$$

donde $(g_j - 1)^2J(J + 1)$ es el factor de de Gennes.

El modelo de AG muestra que la T_c disminuye rápidamente con el aumento de las concentraciones de las impurezas magnéticas. Medidas de tunelaje y capacidad calorífica muestran que la teoría concuerda con los experimentos efectuados para sistemas con impurezas diluidas.

Posteriormente, Gor'kov y Rusinov (GR) [31] demostraron que el ferromagnetismo podría destruir la superconductividad a través de la polarización de los electrones de conducción, por medio de la interacción de intercambio con los momentos magnéticos. En los superconductores del tipo I, no coexiste el ferromagnetismo y la superconductividad debido a que la inducción magnética es más grande que el campo crítico del superconductor. En el caso de los superconductores tipo II, hay un ordenamiento magnético oscilante que puede coexistir con la superconductividad.

Otra teoría plantea que la superconductividad y el orden magnético pueden coexistir por el efecto de la superconductividad en la interacción RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) [33, 34, 35, 36]. Cuando un sistema se vuelve superconductor, la susceptibilidad de Pauli disminuye, lo cual resulta en el decremento de la interacción RKKY. Sin embargo, la presencia de la interacción espín-órbita y la interacción de intercambio permite un aumento en la susceptibilidad cerca del valor de BCS. El resultado es que la susceptibilidad de Pauli no vale cero en todas las temperaturas, por lo que la dispersión espín-órbita es lo suficientemente fuerte como para permitir que el sistema quede ordenado magnéticamente.

Años más tarde se observó que en sistemas de $ErRh_4B_4$ y $HoMo_6S_8$, la interacción de los momentos magnéticos de los electrones f y los electrones superconductores (principalmente los $3d$, $4d$ y $5d$) daban lugar a fenómenos que no habían sido estudiados anteriormente, como [32]:

1. Superconductividad reentrante.
2. Coexistencia de superconductividad y antiferromagnetismo.
3. Superconductividad inducida por campo magnético.
4. Superconductividad de fermiones pesados.

Además, existe otro fenómeno llamado superconductividad ferromagnética itinerante muy débil (SFIMD) que es resultado de la interacción entre electrones $d-d$.

2.3.1. SUPERCONDUCTIVIDAD REENTRANTE

Los compuestos con superconductividad reentrante presentan un estado superconductor a una temperatura crítica T_{c1} [37]. Si se disminuye la temperatura hasta alcanzar una temperatura conocida como T_M , aparece un ordenamiento ferromagnético que destruye la superconductividad al alcanzar la segunda temperatura crítica T_{c2} . Entre T_{c1} y T_{c2} la superconductividad y el ferromagnetismo coexisten.

Este fenómeno ocurre en $HoMo_6S_8$, cuya estructura se conoce generalmente como fases de Chevrel. $HoMo_6S_8$ tiene una estructura hexagonal-romboédrica, con ángulo romboédrico cercano a los 90° , la cual se puede observar en la fig. 2.6. Este compuesto tiene $T_{c1} = 1.82K$ y su $T_{c2} = 0.612K$ durante *ZFC* y $0.666K$ en *FC*. Esto se puede observar en la fig. 2.7. La competencia entre el estado superconductor y ferromagnético genera una componente magnética oscilante con longitud de onda $\lambda \sim 10^2 \text{Å}$ en un pequeño intervalo de temperatura. La transición del estado superconductor al ferromagnético en la T_{c2} es de primer orden.

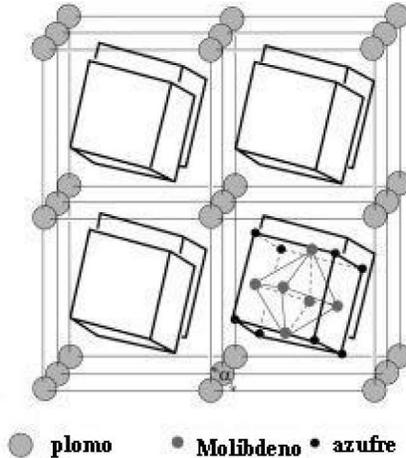


Figura 2.6: Estructura de $PbMo_6S_8$ que ejemplifica la celda típica de los compuestos conocidos como fases de Chevrel.

Otro compuesto que presenta superconductividad reentrante es $ErRh_4B_4$, el cual presenta la coexistencia de superconductividad y orden ferromagnético de largo alcance. Por otra parte, $ErRh_{1.1}Sn_{3.6}$ es un superconductor reentrante inducido por un orden ferromagnético de corto alcance.

2.3.2. COEXISTENCIA DE SUPERCONDUCTIVIDAD Y ANTIFERROMAGNETISMO

La coexistencia de superconductividad y de un ordenamiento antiferromagnético [38] se ha observado en los compuestos que presentan la estructura de fases de Chevrel ($REMo_6S_8$ con RE= Gd, Tb, Er y Dy), en boruros de rodio ($RERh_4B_4$ con RE=Nd, Sm y Tm) y en aleaciones de Heusler ($ErPd_2Sn$). En las fases de Chevrel

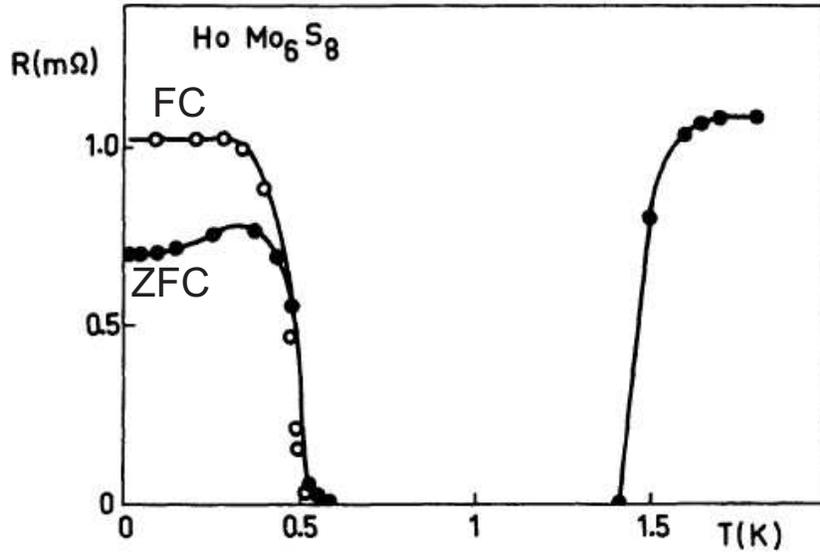


Figura 2.7: Típica gráfica $R(T)$ que muestra el comportamiento re-entrante de $HoMo_6S_8$, con una $T_{c1} = 1.82K$ y $T_{c2} = 0.612K$ durante ZFC y $T_{c2} = 0.666K$ en FC.

se infirió esta coexistencia al observarse una anomalía en la curva del campo crítico superior contra temperatura, así como una transición de tipo λ en las medidas de calor específico y un pico en las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, en donde ocurre el ordenamiento magnético, que en estos sistemas está por debajo de la temperatura crítica. La estructura magnética está conformada por planos ferromagnéticos alternados antiferromagnéticamente en la subred de iones de tierras raras en la dirección $[111]$.

Las aleaciones Heusler varían de las fases de Chevrel ya que su estructura no se puede dividir en subredes magnéticas o superconductoras. En estos sistemas la interacción de intercambio de los electrones es muy pequeña y es direccionada por las subredes magnéticas y superconductoras. El porcentaje de iones de tierras raras magnéticos es muy grande. La estructura en la que cristaliza es cúbica del tipo Cu_2MnAl con un eje magnético único.

Entre los boruros de rodio se encuentra el $NdRh_4B_4$, el cual presenta dos ordenamientos antiferromagnéticos independientes. Esto se confirmó al encontrar dos anomalías de tipo λ cerca de la transición superconductoras en las medidas de calor específico. Las medidas de magnetorresistencia muestran una histéresis cerca de la primera anomalía a 0.9 K, indicando que es una transición de primer orden, mientras que en la segunda no hay ninguna histéresis, sugiriendo que la transición es de segundo orden. Por medio de difracción de neutrones, se encontró que la fase

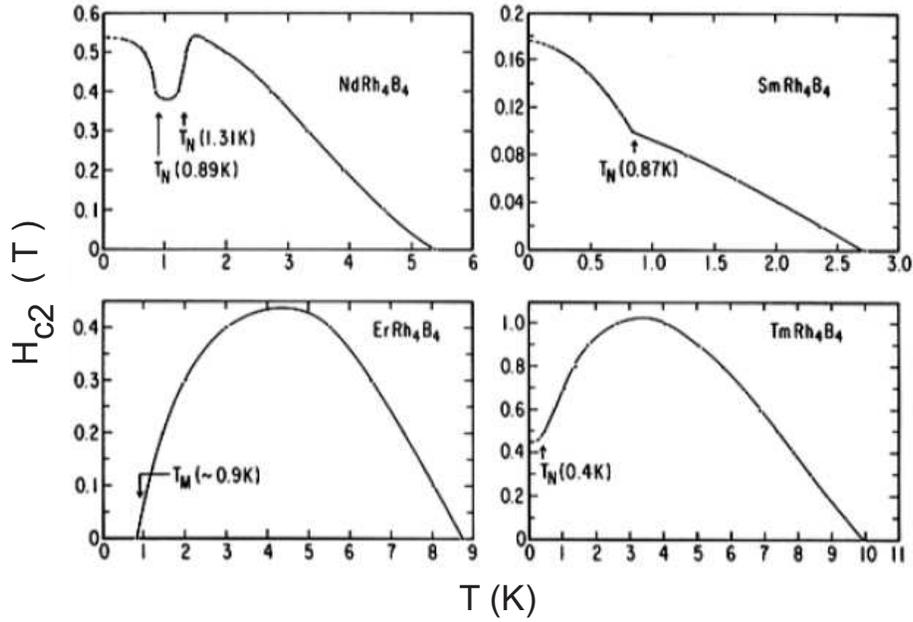


Figura 2.8: Gráficas de $H_{c2}(T)$ de muestras policristalinas de $NdRh_4B_4$, $ErRh_4B_4$, $SmRh_4B_4$ y $TmRh_4B_4$

magnética se conforma de una estructura antiferromagnética donde los momentos magnéticos Nd^{+3} se alternan y alinean paralela y antiparalelamente al eje c .

En los materiales superconductores antiferromagnéticos, las gráficas de campo crítico superior (H_{c2}) en función de la temperatura (T) muestran anomalías, es decir, depresiones o cúspides en las inmediaciones de la temperatura de Néel, tal y como se puede observar en la fig. 2.8.

2.3.3. SUPERCONDUCTIVIDAD INDUCIDA POR CAMPO MAGNÉTICO

Jacarino y Peter [39] propusieron que un campo magnético podría inducir superconductividad 20 años antes de que este fenómeno fuera observado experimentalmente [40]. El campo magnético aplicado puede penetrar dentro de un superconductor cuando se encuentra en la frontera entre el estado superconductor y el estado normal [41]. Cuando $H_{c2}(T)$ está determinado por el campo límite paramagnético de Pauli, H_p , el sistema sigue siendo superconductor mientras la magnitud del campo neto H no exceda H_p . Si la magnitud del campo de intercambio $|H_{ex}| < H_p$ para todas las temperaturas y a su vez es menor al campo aplicado H , la superconductividad ocurrirá para $0 \leq H \leq (|H_{ex}| + H_p)$ permitiendo un aumento de $H_{c2}(T)$ sobre H_p por una cantidad $|H_{ex}|$. La curvatura de $H_{c2}(T)$ es positiva ya que aumenta al incrementarse H y disminuye con T . Esto ha sido observado en el sistema

$M_{1-x}Eu_xMo_6S_8$ con $M=Sn, Pb, La$ [42] y Yb [43].

Por otra parte, si la magnitud de $|H_{ex}|$ excede H_p para algunas temperaturas o campos aplicados, entonces hay dos dominios de superconductividad, uno a campos aplicados bajos (entre 0 y $|H_{ex} - H_p|$) y otro a campos aplicados altos (entre $|H_{ex}| - H_p$ y $|H_{ex}| + H_p$).

La existencia de superconductividad inducida por campo magnético depende de las concentraciones de Eu y M , y ha sido verificado en sistemas paramagnéticos pero no en ferromagnéticos.

2.3.4. FERMIONES PESADOS

Los sistemas de fermiones pesados se caracterizan por tener un valor grande de la masa efectiva (m^*) de los electrones de conducción ($m^*/m_e \sim 100 - 200$, donde m_e es la masa del electrón) [44]. Principalmente están conformadas por elementos con capas de electrones f que no están completamente llenos. El incremento de la masa se atribuye a la hibridación de los electrones de conducción en una banda f muy estrecha y a las interacciones de muchos cuerpos de los electrones hibridados. Esto incrementa la densidad de estados e influye en muchas propiedades físicas. Por ejemplo, el valor de C_p/T puede alcanzar el doble o el triple del esperado para un metal ordinario a bajas temperaturas. Pasa lo mismo con la susceptibilidad magnética, cuyo valor en la región paramagnética es más grande que el de un metal por dos o más ordenes de magnitud.

En la mayoría de los compuestos de fermiones pesados, la resistividad aumenta al disminuir la temperatura desde temperatura ambiente. Además, las aleaciones intermetálicas de cerio y uranio presentan un efecto tipo “red de Kondo” en el que hay un incremento en las dispersiones en la región de $10K < T < 300K$.

Se ha encontrado superconductividad a temperaturas menores a 1 K en compuestos como, U_6Fe , UB_{13} y $(U_{1-x}Th_x)Be_{13}$, pero especialmente en $CeCu_2Si_2$ y UPt_3 donde la superconductividad y antiferrromagnetismo coexisten cuando la temperatura de Neél (T_N) es mayor a la temperatura crítica (T_c) y donde se cree que los electrones superconductores son mediados a través de fluctuaciones de espines antiferromagnéticos.

2.3.5. SUPERCONDUCTORES FERROMAGNÉTICOS

Los primeros experimentos en los que se observó la coexistencia de superconductividad y magnetismo en las aleaciones superconductoras con impurezas magnéticas, mostraron que el rompimiento de pares de Cooper se asocia a la presencia de una red ferromagnética, pero cuando las impurezas están muy diluidas, hay un acoplamiento débil de los momentos locales y los electrones de conducción.

En 1959 se explicó la coexistencia de la superconductividad y el estado ferromagnético [46]. Se demostró que el estado ferromagnético con una estructura espiral o con un dominio magnético no uniforme, puede coexistir con el estado superconductor. Este comportamiento se ilustra en la fig. 2.9 (a) y (b). Sin embargo, en superconductores donde el campo magnético es mayor que el campo crítico inferior H_{c1} , la estructura más favorable es un estado espontáneo donde un cuanto de campo magnético penetra en el material en la forma de vórtice [47], como se observa en la fig. 2.9 (c). En los superconductores ferromagnéticos hay un estado superconductor por debajo de T_c y después hay un estado ferromagnético por debajo de la temperatura magnética T_M . Este es el caso de $ErRh_4B_4$, $HoMo_6S_8$ y $HoMo_6Se_8$

Los materiales superconductores donde $T_M > T_c$ y en los que los estados superconductor y ferromagnético coexisten debajo de la T_c se conocen como ferromagnetos superconductores. Ejemplos de estos materiales son los ruteno-cupratos y los fermiones pesados UGe_2 bajo presión y $URhGe$.

Fauré y Budzin [48] usaron la teoría general de London y, considerando solo la interacción electromagnética, mostraron que los dominios ferromagnéticos coexisten con el estado superconductor, siempre y cuando la penetración magnética del estado superconductor sea tan grande como el ancho efectivo de las paredes del dominio magnético. La superconductividad alcanzada en un estado de multidominios ferromagnéticos, causa una dramática disminución del tamaño del dominio que puede ser observada experimentalmente. El tamaño del dominio depende si se trata de una superconductividad singulete o triplete.

El parámetro de orden superconductor aumenta la densidad de los dominios encogiendo el ancho del dominio.

RUTENO-CUPRATOS

Los ruteno-cupratos son compuestos de la forma $RuSr_2RECu_8$ y $RuSr_2RE_{2-x}Ce_xCu_2O_{10-y}$ donde RE es un elemento de tierras raras[49]. Estos compuestos son interesantes por que están formados con iones magnéticos de rutenio que permiten la existencia de la superconductividad. Los compuestos de $RuSr_2RECu_2O_8$ tienen una estructura cristalina tetragonal que pertenece al grupo espacial P4/mmm. Su estructura es similar a la del $YBa_2Cu_3O_7$, sólo que las capas de RuO_2 sustituyen a las de CuO , lo que permite una coordinación octaédrica del Ru con los iones de oxígeno.

Medidas de espectroscopía μSR (por las siglas en inglés de la relajación del espín del muon) indican que las muestras policristalinas tienen un orden magnético a escala microscópica que no se altera cerca de la transición superconductor. La frecuencia de la precesión de los espines de muón es causada por el campo magnético interno.

Por otra parte, medidas de magnetización de corriente directa muestran que el comportamiento de $RuSr_2RECu_8$ es ferromagnético con una magnetización remanente

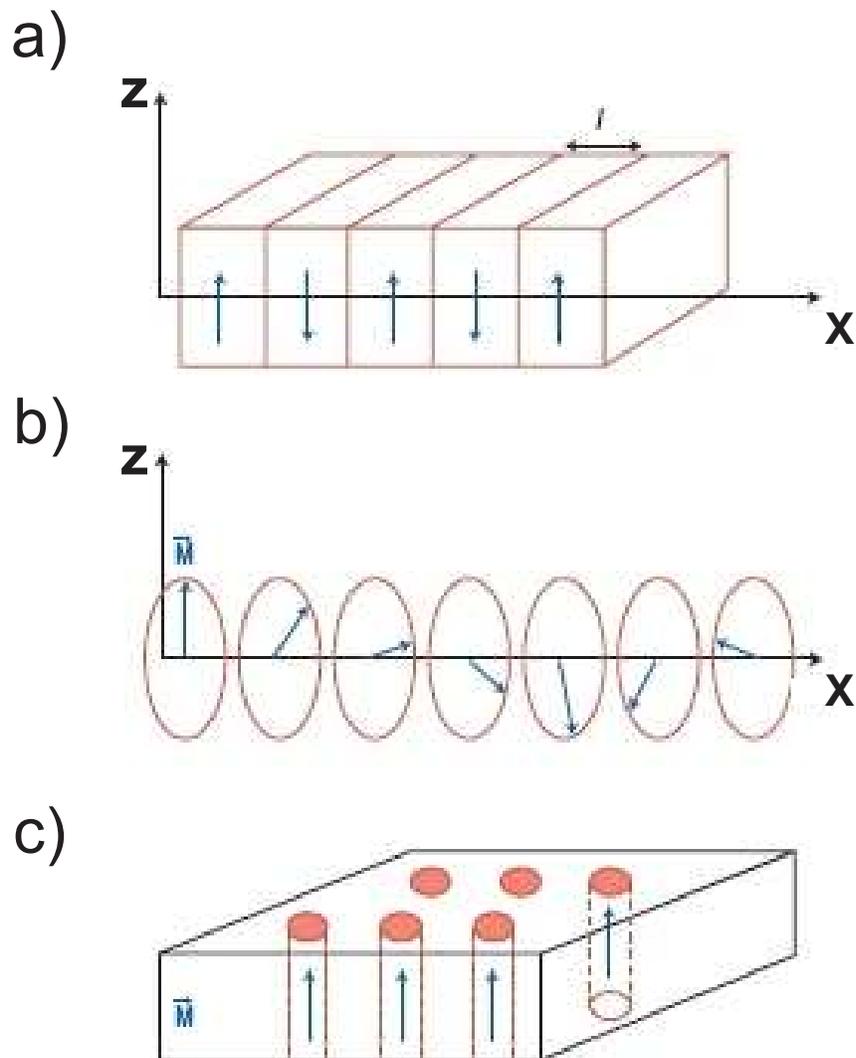


Figura 2.9: El magnetismo y la superconductividad pueden coexistir de diversas formas. Las flechas azules representan la magnetización espontánea. *a)* Dominios en un estado ferromagnético de multidominios. *b)* Estructura magnética espiral de un superconductor ferromagnético isotrópico. *c)* Estado de vórtice espontáneo en un superconductor.

M_r del 2%, y un campo coercitivo de 400 Oe. La dependencia Curie-Weiss en el régimen paramagnético tiene un valor positivo de la temperatura de Curie, indicando un carácter ferromagnético de las interacciones de espín del Ru , con un $\mu_{eff} \sim 3.2\mu_B$.

Por medio de resonancia magnética nuclear se descubrió que el rutenio actúa con las valencias Ru^{+4} y Ru^{+5} , presentándose la primera en un 87% de los casos. La carga efectiva dopada para un ión de Cu es de 0.065, y depende de la cantidad de carga transferida entre la red de Ru y los planos de CuO_2 . Lo cual indica la posibilidad de que exista una separación de las fases magnéticas por la interacción de intercambio doble entre las diferentes valencias de los iones de rutenio.

Una de las teorías que trata de explicar estos comportamientos, muestra que el magnetismo está descrito por el modelo $t - J - I$ en términos de la correlación electrónica en las capas de $Cu - O$ y $Ru - O$. Hay una competencia entre las interacciones magnéticas de intercambio llamadas J para la subred antiferromagnética de $Cu - O$ e I para el super-intercambio ferromagnético en las capas $Sr - Ru - O$. La similitud estructural con otros cupratos superconductores de alta temperatura permite sugerir similitudes en las componentes relevantes de la estructura de la banda. Hay un traslape en el plano de las orbitales $(dx-p)-\pi$ en la capa $Ru - O$. Los valores de I y t muestran que pueden coexistir las fases ferromagnética, paramagnética o superconductora con el apareamiento de un estado triplete y puede ser determinado por los cambios de la concentración de la carga.

Capítulo 3

SISTEMA $NiBi_3$

El níquel es uno de los pocos elementos que presenta un comportamiento ferromagnético a temperaturas inferiores a los 627 K [50] y posee una magnetización de saturación M_s de 485 Gauss a temperatura ambiente. Su red cristalina corresponde a una celda cúbica centrada en las caras (FCC) y su grupo espacial es $Fm\bar{3}m$ [51], lo que lo convierte en un elemento con una celda altamente simétrica.

Por su parte, el bismuto es un semimetal que posee una red cristalina monoclinica y pertenece al grupo espacial $C2/m$. El bismuto es el elemento más diamagnético de la tabla periódica [52]. Sus propiedades electrónicas, como su masa efectiva pequeña, su superficie de Fermi anisotrópica y un gran camino libre medio inelástico de 4.9 Å bajo la aplicación de 50 eV, lo hacen un candidato perfecto para convertirse en un material termoeléctrico a temperatura ambiente al disminuir su tamaño a escalas nanométricas [53, 54].

El bismuto no es elemento superconductor, al menos que se someta a presiones cercanas a los 9 GPa [55]. Pero cuando se conforman aleaciones binarias con casi todos los elementos de la tabla periódica (excepto aquellos pertenecientes a los grupos del helio y el flúor), se obtienen materiales superconductores con diversas temperaturas críticas [56]. Esto ha propiciado a que se estudien con gran cuidado cada una de sus posibles aleaciones.

Como se puede ver en la fig. 3.1, el sistema $Ni - Bi$ está conformado de los compuestos intermetálicos $NiBi$ y $NiBi_3$ [57]. $NiBi$ es una aleación homogénea y no estequiométrica que se descompone a los 465 °C. Su estructura cristalina es del tipo $NiAs$ y pertenece al grupo espacial $P6_3/mmc$, que corresponde a una celda hexagonal. Por otro lado, $NiBi_3$ es estequiométrico alrededor de la composición teórica, se descompone a los 469 °C y su celda corresponde a una red ortorrómbica [58] con estructura cristalina del tipo $CaLiSi_2$ y grupo espacial $Pnma$. En 1987, Fjellvag [59] determinó las coordenadas atómicas y los parámetros de red de la celda de $NiBi_3$ a través de difracción de neutrones. Estos datos se encuentran en la tabla 3.1.

Estudios sobre la formación de las aleaciones del sistema $Ni - Bi$ han demostrado

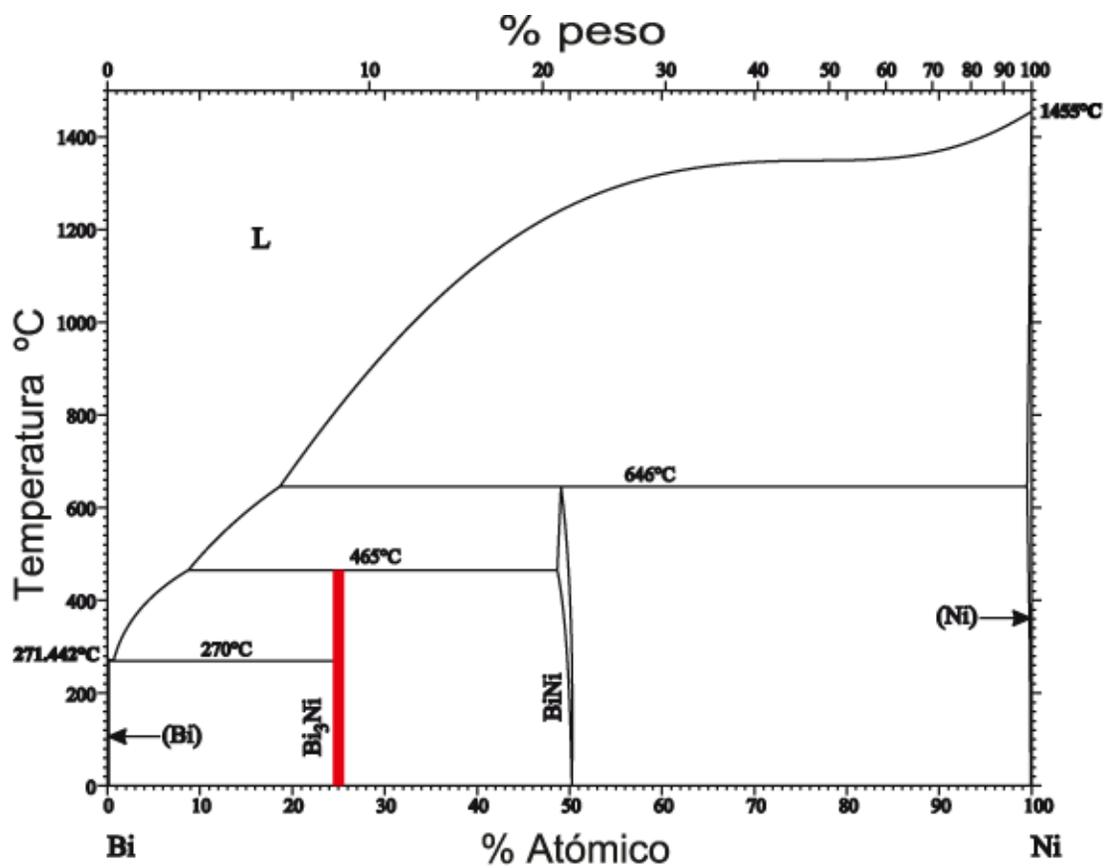


Figura 3.1: El diagrama de fases del sistema $Ni - Bi$. Se muestra con color rojo el área donde se encuentra $NiBi_3$, dejando claro que es un compuesto estequiométrico conformado por 75% at. de bismuto y un 25% at. de níquel.

Tabla 3.1: Parámetros de red y posiciones atómicas de $NiBi_3$ reportados por primera vez por Fjellvag [59]. Las desviaciones estándar se encuentran indicadas con paréntesis.

PARÁMETRO	a	b	c
	8.884(1) Å	4.101(1) Å	11.485(2) Å
ÁTOMO	X	Y	Z
Ni	0.095(3)	1/4	0.521(1)
Bi1	0.298(3)	1/4	0.890(2)
Bi2	0.379(3)	1/4	0.588(2)
Bi3	0.412(3)	1/4	0.178(2)

Tabla 3.2: Propiedades magnéticas de los compuestos del sistema $Ni-Bi$

MATERIAL	T_{Curie} (K)
Ni	627
$Ni_{53}Bi_{47}^*$	ZFC=640, FC=570
$Ni_{50}Bi_{50}^*$	ZFC=640, FC=570

que el bismuto es la principal especie difusora [60]. El níquel y el bismuto reaccionan instantáneamente al encontrarse, por lo que el tiempo de reacción se debe principalmente al tiempo que tarda en difundirse el bismuto a través de la muestra. La dependencia de crecimiento de la capa de $NiBi_3$ con el tiempo obedece a la ecuación parabólica $x^2 = 2k_1t$, donde x es el grosor de la capa de $NiBi_3$ formada en el tiempo t , k_1 es la constante de reacción de difusión y tiene un valor de $k_1 = Aexp(-E/RT)$ con R igual a la constante de los gases, T la temperatura absoluta, $A = (0.49 \pm 0.05) \times 10^{-6}m^2s^{-1}$ y $E = (67.1 \pm 0.7)kJmol^{-1}$ [61].

Una característica del sistema $Ni - Bi$ es que sus aleaciones tienen un comportamiento superconductor. Mientras el $NiBi$ tiene una T_c de 4.25 K, el $NiBi_3$ posee una T_c ligeramente menor a 4.06 K y se comporta como un superconductor del tipo-II fuertemente acoplado [62].

Yoshida *et al.* [63], encontró una histéresis térmica de magnetización en el compuesto que llamó $Ni_{53}Bi_{47}$ y que corresponde a una mezcla de Ni y $NiBi$. Sus mediciones de $M(T)$ muestran que la temperatura de transición magnética es de 640 K al calentarlo y 570 K al enfriarlo. La histéresis también se presentó en otra muestra que nombró $Ni_{50}Bi_{50}$ y que contiene Ni , $NiBi$ y $NiBi_3$. Este comportamiento prevaleció a temperaturas inferiores a los 580 K. Estas propiedades están citadas en la tabla 3.2.

1

¹* Estos compuestos están formados por una mezcla de Ni , $NiBi$ y $NiBi_3$. No hay más información sobre sus propiedades magnéticas.

Capítulo 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1. SÍNTESIS DE LAS MUESTRAS

Durante la realización de esta tesis se empleó el método cerámico para realizar la síntesis de las muestras. Se usaron las especificaciones descritas por Fujimori [62].

El método cerámico involucra exclusivamente componentes sólidos que reaccionan a temperaturas relativamente elevadas (mayores a los 600 °C) [64]. La formación de la fase en el método cerámico ocurre en dos etapas:

Nucleación . Etapa inicial de una reacción en la que se forman partículas pequeñas o núcleos de una nueva fase.

Crecimiento . Segunda etapa en una reacción en la que se incrementa el tamaño de los núcleos por medio de la difusión de los compuestos. La reacción es completa si el crecimiento de estas nuevas partículas llega a alcanzar el equilibrio.

Tomando en consideración lo anterior, la síntesis de las muestras se realizó mezclando perfectamente en un mortero de ágata piezas de granalla de bismuto metálico (marca Aldrich de 99.999 % de pureza) con níquel en polvo (marca Strem Chemicals de 99.9 % de pureza). Para conocer las composiciones y condiciones de síntesis, se consultó el diagrama de fases mostrado en la fig. 3.1 del capítulo 3. Se hicieron tres muestras, en las primeras dos se mezclaron las proporciones estequiométricas de cada elemento, es decir, un 75 % atómico de bismuto y un 25 % de níquel; mientras que en la tercera se usó un 73 % de bismuto y un 27 % de níquel. Con estas mezclas se hicieron pastillas aplicando una presión de dos toneladas con una prensa hidráulica.

Debido a que el bismuto tiene un punto de fusión muy bajo y tanto el *Ni* como el *Bi* reaccionan con la atmósfera formando óxidos, la reacción se realizó en ampollas de cuarzo selladas con vacío. Las pastillas elaboradas fueron introducidas en tubos

de cuarzo de 1 cm de diámetro y 10 cm de largo, a los cuales se les produjo un vacío de 10^{-4} torr y posteriormente fueron sellaron.

El tratamiento térmico al que se sometió cada una de las muestras fue diferente. Las tres muestras se calentaron lentamente a $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{hora}$ hasta alcanzar los $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un horno de resistencias marca Limberg. La primera muestra se mantuvo a esta temperatura por 3 días, la segunda por 7 días y la tercera por 11 días. Se hicieron otros tratamientos térmicos, pero estos solo favorecían el incremento en las impurezas de *NiBi* y *Bi*.

4.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

La caracterización es una parte esencial en toda investigación ya que describe la composición y estructura (incluyendo los defectos) de un material, lo cual es indispensable para la preparación, estudio de propiedades o uso del mismo [65]. La caracterización involucra diversos aspectos, entre los que destacan:

1. Composición química y homogeneidad del espécimen.
2. Impurezas que podrían afectar las propiedades.
3. Estructura cristalina, sistema cristalino, celda unidad, coordenadas atómicas y enlaces.
4. La naturaleza y concentración de defectos que tienen influencia sobre las propiedades.

Para realizar una correcta caracterización es necesario usar varias técnicas que den información diferente, pero complementaria. Las técnicas empleadas en el desarrollo de este trabajo fueron la difracción de rayos X, la microscopia electrónica de barrido y el análisis elemental.

4.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Uno de los mejores métodos para determinar la estructura de un sólido es la difracción de rayos X. Este método funciona debido a que los átomos o iones localizados en arreglos regulares de un sólido cristalino difractan un haz de rayos X y el patrón resultante puede ser detectado. Los haces difractados cumplen la ley de Bragg:

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

donde λ es la longitud de onda de los rayos X empleados, d es la distancia entre planos, n es un número entero y θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos X con el plano.

La caracterización de las estructuras de las muestras se llevó a cabo usando la técnica de rayos X de polvos en el equipo Siemens D5000 con radiación $Cu - K\alpha$. El equipo de difracción cuenta con una geometría Bragg-Brentano $\theta - 2\theta$, monocromador secundario de grafito y detector de centelleo. Las rendijas usadas fueron de 2, 2 y 0.6 mm. Las muestras obtenidas de $NiBi_3$ se pulverizaron en un mortero de ágata y se distribuyeron sobre 4 cm^2 de cinta doble cara colocada sobre un vidrio redondo. Este procedimiento evita que los difractogramas contengan direcciones preferenciales ocasionadas por el montaje inadecuado de la muestra. Los difractogramas se obtuvieron mediante el software Diffracplus 2005, en el intervalo de 2θ de 10.000 a 90.002°, con un paso de 0.017° y un tiempo por paso de 8.5 s. La identificación de las fases contenidas en la muestra se hizo a través de los programas EVA, Find it y la base de datos de la Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) del 2010.

Se hizo un refinamiento de las estructuras cristalinas de las muestras usando el método de Rietveld. A continuación se dará una breve explicación de los aspectos básicos de este método.

4.2.2. REFINAMIENTO POR EL MÉTODO DE RIETVELD

En 1969 Hugo Rietveld [66] diseñó un método para obtener información detallada de la estructura cristalina de los patrones de difracción de rayos X o de neutrones. Para ello se supone que el patrón está conformado por la suma de varias reflexiones de Bragg modeladas con una función Gaussiana. El método involucra calcular la función de intensidades y_{calc} a cada valor del ángulo de Bragg y compararlos con los valores observados [67]. La función que se minimiza es el residuo, S_y , el cual se define como:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{calc})^2 \quad (4.2)$$

en donde llamaremos $w_i = \frac{1}{y_i}$ a la función de peso de la intensidad observada experimentalmente en el i -ésimo paso del difractograma (y_i).

Las intensidades calculadas y_{calc} se determinan a partir de los factores de estructura F_k que se calculan a partir del modelo estructural y de la señal de fondo:

$$y_{calc} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) O_k A + y_{bi} \quad (4.3)$$

donde s es un factor de escala, k representa el conjunto de índices de Miller (hkl) de cada reflexión de Bragg, L_k contiene los factores de Lorentz, de polaridad y polarización, ϕ es una función que modela la reflexión y que puede estar conformada de lorentzianas, gaussianas o una combinación de ellas (pseudo-Voigt), $2\theta_i$ es el ángulo de difracción alrededor de la posición de Bragg teórica $2\theta_k$, O_k es un término de

orientación preferencial, A es un factor de absorción que generalmente es constante y y_{bi} es el valor del fondo para el i -ésimo punto.

El factor de estructura se define como:

$$F_k = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)] \exp[-B_j \text{sen}^2\theta/\lambda^2] \quad (4.4)$$

donde hkl son los índices de Miller para la reflexión k ; x_j , y_j y z_j son las coordenadas del j -ésimo átomo, N_j es la multiplicidad de ocupación de los átomos, f_j es el factor de forma atómico, B_j es el parámetro de desplazamiento atómico, θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos X y y_i es el valor de fondo para el i -ésimo punto.

Como mencionamos antes, se requiere una función que modele la forma de los picos. Esta función está conformada por funciones analíticas, que a su vez están descritas en función de su posición $2\theta_k$, intensidad I_0 y el ancho de la función representado por el ancho a altura media ($FWHM$).

Para modelar las reflexiones se puede emplear una función pseudo-Voigt. Esta función está conformada por una lorentziana que modela mejor el ensanchamiento producido por el tamaño del grano y por una gaussiana que describe adecuadamente la forma del pico debido a factores instrumentales, lo cual permite tener un perfil más exacto del pico de difracción.

La función pseudo-Voigt se define como:

$$\eta L + (1 - \eta)G, \quad (4.5)$$

donde L es una función lorentziana dada por:

$$L = \frac{C_1^{1/2}}{H_k \pi} \left[\frac{1}{1 + C_1(2\theta_i - 2\theta_k)^2/H_k^2} \right], \quad (4.6)$$

H_k es el ancho a media altura (FWMH) para la reflexión k , η define el perfil del pico entre las formas límite de gaussiana ($\eta = 0$) y lorentziana ($\eta = 1$) y se obtiene al refinar los valores NA y NB de:

$$\eta = NA + NB(2\theta) \quad (4.7)$$

G es una gaussiana, definida por:

$$G = \frac{C_0^{1/2}}{H_k \pi^{1/2}} \exp[-C_0(2\theta_i - 2\theta_k)^2/H_k^2] \quad (4.8)$$

mientras:

$$C_0 = 4 \ln 2 \quad (4.9)$$

$$C_1 = 4 \quad (4.10)$$

H_k es el ancho a altura media (FWHM) y su valor completo se modela con:

$$(FWHM)^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (4.11)$$

donde U, V, W se refinan.

En un difractograma se puede observar que la línea que conforma su base no tiene un comportamiento lineal, ya sea ocasionado por la dispersión, la fluorescencia de la muestra, la presencia de cantidades grandes de material amorfo, la dispersión del sustrato en el que se encuentra depositada la muestra o la dispersión causada por el aire. A esta línea se le llama fondo y se puede modelar por medio de un polinomio o interpolando puntos escogidos manualmente del difractograma.

La calidad de la concordancia entre el perfil calculado y el observado se puede determinar por medio de los siguientes índices:

Factor de perfil:

$$R_P = 100 \frac{\sum |y_{i(obs)} - y_{i(calc)}|}{\sum |y_{i(obs)}|} \quad (4.12)$$

Factor de perfil de peso esperado:

$$R_{exp} = 100 \left[\frac{N - P}{\sum w_i y_{i(obs)}^2} \right]^{1/2} \quad (4.13)$$

Factor de perfil pesado:

$$R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum |w_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2|}{\sum w_i |y_{i(obs)}|} \right]^{1/2} \quad (4.14)$$

Factor de bondad de ajuste:

$$\chi = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (4.15)$$

Con N como el número de datos y P el número de parámetros a refinar. Los primeros tres factores son porcentajes de la concordancia, mientras que χ es un valor estadístico que debe ser lo más cercano a uno para considerarse un buen ajuste.

Se refinó la estructura cristalina por medio del método de Rietveld y el programa Fullprof Suite 2008 [70]. Se usó una función tipo pseudo-Voigt convolucionada con asimetría y divergencia axial [71] para perfilar las reflexiones. El fondo se modeló interpolando puntos previamente elegidos en el difractograma. Cada muestra fue refinada empleando las tres fases detectadas en el análisis de rayos X. Las incertidumbres reportadas fueron las calculadas por el programa Fullprof, empleando la relación:

$$\sigma(\alpha_k) = |a_k| \sqrt{(\mathbf{A})_{kk}^{-1} \chi_v^2} \quad (4.16)$$

Los elementos de la matriz \mathbf{A} se determinan con:

$$A_{kl} = \sum w_i \frac{\partial y_{calc}(\alpha_0)}{\partial \alpha_k} \frac{\partial_{calc}(\alpha_0)}{\partial \alpha_l} \quad (4.17)$$

Y el valor reducido de χ^2 está dado por:

$$\chi_v^2 = \frac{\chi^2}{n - p} \quad (4.18)$$

La cantidad a_k es el coeficiente del código que se emplea en Fullprof para el parámetro α_k , mientras y_{calc} es la intensidad del patrón calculado.

En los difractogramas obtenidos se observó la presencia de orientación preferencial en todas las muestras. La orientación preferencial es consecuencia de la tendencia de los cristales a orientarse más en ciertas direcciones [72]. Esto provoca diferencias en las intensidades de las reflexiones del difractograma, por lo que se tiene que modelar con la función:

$$P_h = G_2 + (1 - G_2) \exp(G_1 \alpha_h^2), \quad (4.19)$$

donde G_1 y G_2 son los parámetros refinables y α_h es el ángulo entre el vector de dispersión y la normal al cristal. G_2 representa la fracción de la muestra que no está texturizada.

Los datos refinados permitieron dibujar la celda de $NiBi_3$ usando el programa CrystalMaker versión 1.3 y las imágenes fueron editadas con el programa Corel Draw X5.

4.2.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Para realizar un análisis más específico de la composición química y de las fases contenidas en las muestras se empleó el microscopio electrónico de barrido.

El microscopio electrónico de barrido analiza la superficie barriéndola con un haz de electrones. Cuando los electrones primarios chocan con la superficie, se generan

varias señales que pueden ser recopiladas por detectores en distintas posiciones, generando con esta información una imagen que representa el perfil de la superficie del espécimen. Las tres señales que proporcionan mayor información en microscopía electrónica de barrido son los electrones secundarios, los retrodispersados y los rayos X.

Los electrones primarios pueden interactuar con un electrón de la muestra, expulsándolo con una cierta cantidad de energía cinética. Si el electrón expulsado está enlazado débilmente, emerge con una energía de unos cuantos electronvolts y es llamado electrón secundario. Como tienen poca energía, ellos salen de la muestra sólo si se encuentran cerca de la superficie [73]. Con estos electrones se puede crear una imagen de la superficie. El contraste en la imagen es determinado por la morfología de la muestra. Se puede obtener una imagen de alta resolución debido al pequeño diámetro del haz de electrones primarios [74].

Cuando los electrones primarios interactúan con el núcleo de la muestra, estos pueden ser dispersados en cualquier dirección con una pequeña pérdida de energía. Los electrones retrodispersados son mucho más energéticos que los secundarios y pueden provenir de la parte más interna de la muestra, proporcionando de esta forma información sobre el número atómico del elemento mayoritario dentro del volumen de interacción. Mientras más grande sea el número atómico, más electrones estarán presentes y más alta será la señal de retrodispersados. La imagen obtenida indica la distribución de las diferentes fases químicas en la muestra. Como los electrones emitidos provienen de la parte más profunda de la muestra, la resolución de la imagen no es tan buena como la de los electrones secundarios.

Lamentablemente esta técnica no puede detectar elementos con menos de 6 electrones, y tiene una detección limitada de los que tienen menos de 11. Otra limitación de este instrumento es que la superficie debe ser conductora o en caso contrario debe aplicársele una película delgada de un material conductor como oro o carbón.

El equipo empleado para realizar la caracterización fue el microscopio electrónico de barrido Leica-Cambridge Stereoscan 440 equipado con filamento de tungsteno. Éste se empleó para observar las fases que componían cada una de las muestras por medio de electrones retrodispersados. Se midió el porcentaje atómico de *Ni* y *Bi* en cada una de las fases encontradas por medio de análisis elemental con el detector para espectroscopía por dispersión de energía (EDS) marca Oxford modelo Pentafet ISIS link. Para este análisis se observaron tanto muestras en polvo como en forma de pastilla. La primera permite observar la morfología, mientras que la segunda facilita el análisis elemental, ya que evita que se detecte la cinta de carbón empleada para colocar la muestra y que la morfología distorsione la interpretación de los resultados.

4.3. PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y SUPERCONDUCTORAS

Una vez realizada la caracterización estructural de las muestras, se prosiguió a realizar el análisis de las propiedades magnéticas y superconductoras. Para este fin, se utilizó un SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), el cual es un instrumento muy sensible que mide indirectamente los campos magnéticos. Este instrumento se compone de una espiral cerrada superconductora y una o dos juntas Josephson en el camino de la corriente de la espira. Las muestras se mueven a través de un sistema de bobinas superconductoras detectoras que están conectadas al SQUID con alambres superconductores, permitiendo que la corriente de las bobinas detectoras se acoplen por inducción al sensor. El SQUID funciona como un conversor de corriente-voltaje muy sensible.

Las muestras de $NiBi_3$ se depositaron en polvo, en una cápsula de plástico transparente y se empleó el SQUID MPMS marca Quantum Design. Este equipo tiene una resolución en la magnetización de 1×10^{-9} emu y de 0.01 K para la temperatura.

Primero se estudiaron las propiedades magnéticas del compuesto a partir de medidas de $M(H)$ a temperaturas mayores a la T_c , cuyas gráficas mostraron la forma de una histéresis magnética. Los valores de los campos coercitivos de las histéresis se graficaron en función de la temperatura y se ajustó a estos datos la función [78]:

$$H_{coerc}(T) = H_{coerc}(0) \sqrt{1 - \frac{T}{T_{curie}}}, \quad (4.20)$$

donde T_{curie} la temperatura de curie del compuesto.

Como sabemos que las impurezas de níquel o el compuesto $NiBi$ son ferromagnéticas con temperaturas de Curie de 627 y 640 K respectivamente y con el fin de descartar que el comportamiento magnético se debiera a esas impurezas, se instaló en el SQUID un horno que permite hacer mediciones en el intervalo de temperatura de 300 a 800 K.

El horno es una cámara aislada de calentamiento que se instala en el compartimento en el que se introducen las muestras en el SQUID. Este dispositivo se puede observar en la fig. 4.1. El horno está formado por dos tubos, uno interno y otro externo entre los cuales hay un espacio de 1 mm y un vacío de 10^{-7} torr. La técnica empleada para hacer el vacío permite que la presión sea baja, aun cuando se someta a altas temperaturas. Las superficies de los tubos están tratadas con el fin de reducir la transferencia de calor por radiación. En la parte superior de los tubos se encuentra la cabeza de cobre del horno que alberga el calentador y el termómetro de platino. El diámetro interior del horno es de tan sólo 3 mm.

El portamuestra más indicado para el horno consiste en un cilindro de 20 cm de largo y 0.2 cm de diámetro [79, 80]. Este cilindro se forma con un trozo de papel aluminio

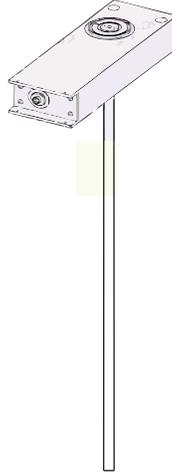


Figura 4.1: En esta imagen se observa una representación del horno que se instala en el SQUID para hacer medidas a temperaturas entre 300 y 800 K.

casero de $20\text{cm} \times 2\text{cm}$, el cual se dobla por la mitad, tal como se puede observar en la fig. 4.2, se coloca la muestra a 4 cm de uno de los extremos y se enrolla hasta formar un cilindro. Este se amarra a un extremo de la caña con la que se introducen las muestras en el SQUID. Este portamuestras no se dilata ni se deforma al calentarse a 800 K y no produce una señal magnética mayor a la del ruido del equipo, lo cual lo hace el portamuestras perfecto.

Por otra parte, se determinó la T_c haciendo mediciones de magnetización en ZFC y FC en un intervalo de temperatura de 2 a 16 K, empleando un campo pequeño de 10 Oe. Con estos datos se calculó la susceptibilidad molar (χ) usando la relación:

$$\chi = \frac{M}{Hn}, \quad (4.21)$$

donde M es la magnetización, H es el campo aplicado y n es el número de moles.

Debido a que la susceptibilidad es la combinación lineal de las contribuciones de todas las partes de la muestra, es posible decir que al hacer medidas de susceptibilidad se está hablando del comportamiento de toda la muestra y se puede conocer el porcentaje de ella que es superconductora.

Tomando en cuenta que una muestra pura superconductora tiene $\chi = 1/4\pi$ (en CGS), entonces normalizamos los datos de la magnetización con la relación [75]:

$$4\pi\chi \equiv 4\pi d \frac{M}{mH}, \quad (4.22)$$

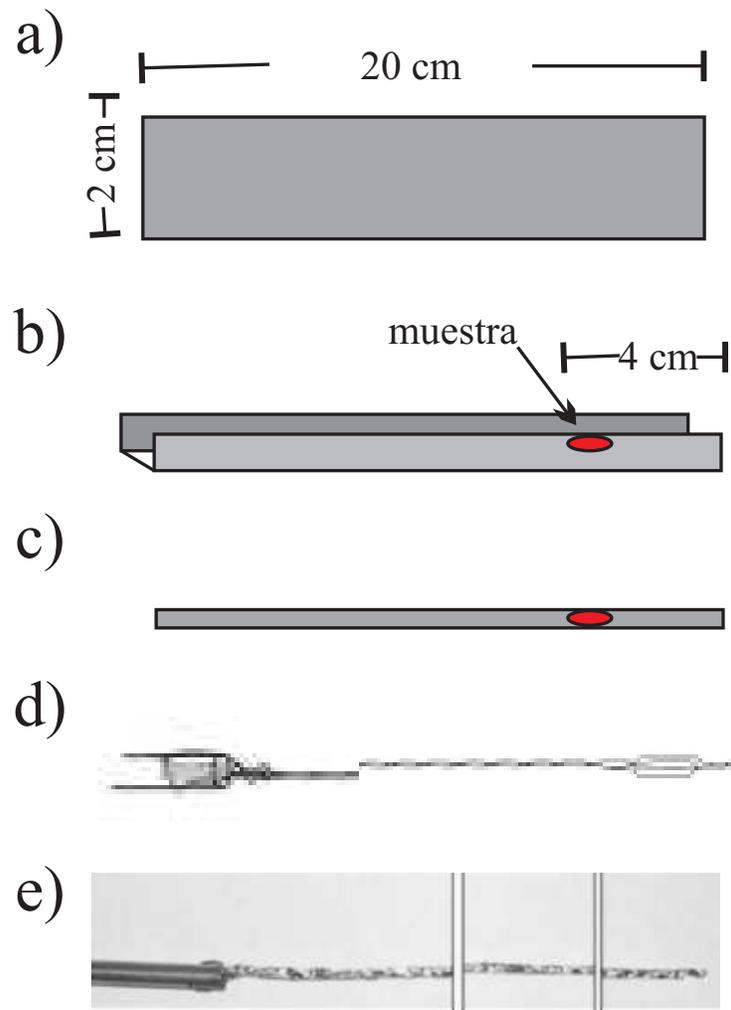


Figura 4.2: El portamuestras se elaboró con un trozo de papel aluminio de 20X2 cm. En b) se observa que la muestra debe colocarse a 4 cm de una de las puntas y se dobla el papel aluminio por la mitad. En c) se observa como se dobla otra vez el papel aluminio para envolver la muestra. En d) el papel aluminio se enrolla y se coloca en un extremo de la caña con la que se colocan las muestras en el SQUID. En e) se observa una fotografía de como queda el portamuestras.

en donde d es la densidad del $NiBi_3$ reportada en la tarjeta de ICSD y cuyo valor corresponde a 10.884 g/cm^3 , M es la magnetización en emu , m es la masa de la muestra en gramos y H es el campo aplicado en Oe . Se considera que $4\pi\chi = 1$ para un superconductor perfecto, lo cual equivale a 100% de fracción Meissner y shielding. Si los materiales tienen impurezas, los valores de su fracción Meissner son menores a 100%.

Finalmente, se hicieron medidas de magnetización en función del campo aplicado $M(H)$ [76] a temperaturas menores a la T_c . Estas medidas permitieron obtener los valores de $H_{c1}(T)$ y $H_{c2}(T)$. El campo crítico inferior se determina como el punto en el que los valores negativos de la magnetización dejan de tener un comportamiento lineal, y el campo crítico superior es el punto en el que el material deja de ser diamagnético. Una vez obtenidos H_{c1} y H_{c2} , sus valores fueron graficados en función de la temperatura, se hizo un ajuste lineal, se obtuvo la pendiente de la recta $\left. \frac{dH_c(T)}{dT} \right|_{T=T_c}$ y con ella se calcularon los campos críticos empleando la ecuación 2.2.

Finalmente, a partir de estos resultados se calculan los parámetros de Ginzburg-Landau que corresponden a la longitud de coherencia ξ_{GL} , longitud de penetración λ_{GL} , parámetro Ginzburg-Landau κ y el campo crítico termodinámico $H_c(0)$. Las relaciones empleadas para tal efecto fueron las siguientes [77]:

$$H_{c2}(0) = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_{GL}^2}, \quad (4.23)$$

$$H_{c2}(0)/H_{c1}(0) = 2\kappa^2 \ln \kappa, \quad (4.24)$$

$$\kappa = \frac{\lambda_{GL}}{\xi_{GL}}, \quad (4.25)$$

$$H_c(0) = \frac{H_{c1}\sqrt{2}\kappa}{\ln(\kappa)}, \quad (4.26)$$

donde ϕ_0 es el cuanto de flujo.

Capítulo 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El estudio de $NiBi_3$ se realizó en dos partes:

- Síntesis y caracterización estructural
- Estudio de las propiedades superconductoras y magnéticas

A continuación se describirán y analizarán los principales resultados obtenidos en el desarrollo experimental de este proyecto.

5.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Durante el proceso de síntesis se obtuvieron varias muestras de $NiBi_3$ variando tanto la proporción de níquel y bismuto, así como el tratamiento térmico al que se sometieron, tal y como se describió en el capítulo 4. Pero después de realizar la caracterización estructural de todas ellas, se determinó que solo tres contenían un porcentaje de $NiBi_3$ mayor al 90 %, lo cual las hacía las indicadas para realizar en ellas las medidas de magnetización y superconductividad. Para conocer la calidad de las muestras se caracterizó cada una de ellas por: difracción de rayos X, los cuales se refinaron con el método de Rietveld y microscopía electrónica de barrido. En los siguientes apartados se mencionarán los resultados de cada una de ellas.

5.1.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La caracterización estructural de las muestras se inició con la técnica de rayos X de polvos. Los patrones de difracción obtenidos de las tres muestras policristalinas confirman la presencia de tres fases: $NiBi_3$ (Número ICSD 58821), Bi (ICSD 64703) y $NiBi$ (ICSD 107493). Los datos de estas tarjetas se muestran en el Apéndice 1. Estas gráficas se presentan en la fig. 5.1, donde se observa el difractograma de $NiBi_3$ puro y a la vez los difractogramas de las muestras. Las impurezas fueron marcadas

con * cuando se trataba de Bi y con + las de $NiBi$. No se encontraron reflexiones que correspondieran al níquel, por lo que los rayos X no revelan la presencia de esta impureza. La intensidad de las reflexiones del compuesto $NiBi_3$ son mucho más grandes que las correspondientes a las impurezas, lo que indica que este se trata del compuesto mayoritario.

5.1.2. REFINAMIENTO POR EL MÉTODO DE RIETVELD

Una vez obtenidos difractogramas de calidad de las tres muestras, se realizó el refinamiento de sus estructuras cristalinas por el método de Rietveld. Con este método se obtuvo información del porcentaje de cada una de las fases, la estructura cristalina y la orientación preferencial de las muestras.

Los resultados del refinamiento de la fase de $NiBi_3$ se muestran en la tabla 5.1. Los factores que determinan la calidad del ajuste son muy pequeños. El factor de bondad de ajuste χ es de 1.4 para la muestra 1 y 3; y de 1.7 para la muestra 2, acercándose mucho al valor ideal de 1. Incluso los porcentajes de discrepancia entre el patrón observado y el calculado son menores al 16 %. En la fig. 5.2 se observa que la diferencia entre el patrón observado y el calculado es casi nula, a excepción de algunas reflexiones cercanas al plano (203).

Los datos obtenidos del refinamiento de la fase de bismuto y de $NiBi$ se muestran en el Apéndice 2. Estos revelan que en la fase de Bi no hay cambios importantes en los parámetros de red ni en las posiciones atómicas. La fase de $NiBi$ está presente en una proporción tan pequeña que los datos de la fase sólo permitieron refinar sus parámetros de red. Sin embargo, fue posible encontrar los porcentajes en peso de cada una de las fases.

Los valores estimados de los porcentajes en peso de cada una de las fases de las muestras se reportan en la tabla 5.2. La muestra con el menor porcentaje en peso de impurezas es la número dos, correspondiendo apenas al 1.77 %. La muestra menos pura es la número 1 con un 9.95 % en peso de impurezas.

Estos resultados indican las características ideales para realizar el proceso de síntesis. Para comenzar, la proporción indicada es la estequiométrica, es decir, un 75 % atómico de bismuto y 25 % de níquel. Aunque el diagrama de fases indica que $NiBi_3$ es un compuesto estequiométrico, se disminuyó la cantidad de bismuto en la muestra 3 con la intención de disminuir la proporción de la impureza de bismuto, pero esto no funcionó.

La aparición de impurezas de bismuto se debe a que al realizar la síntesis en ampollas de cuarzo hay que tener en cuenta la presión de vapor de los materiales que se van a emplear. La presión de vapor es originada por que el líquido se evapora debido a que las colisiones de sus moléculas aumentan su energía cinética, aún cuando no se encuentra en una temperatura cercana a su punto de ebullición, permitiendo que

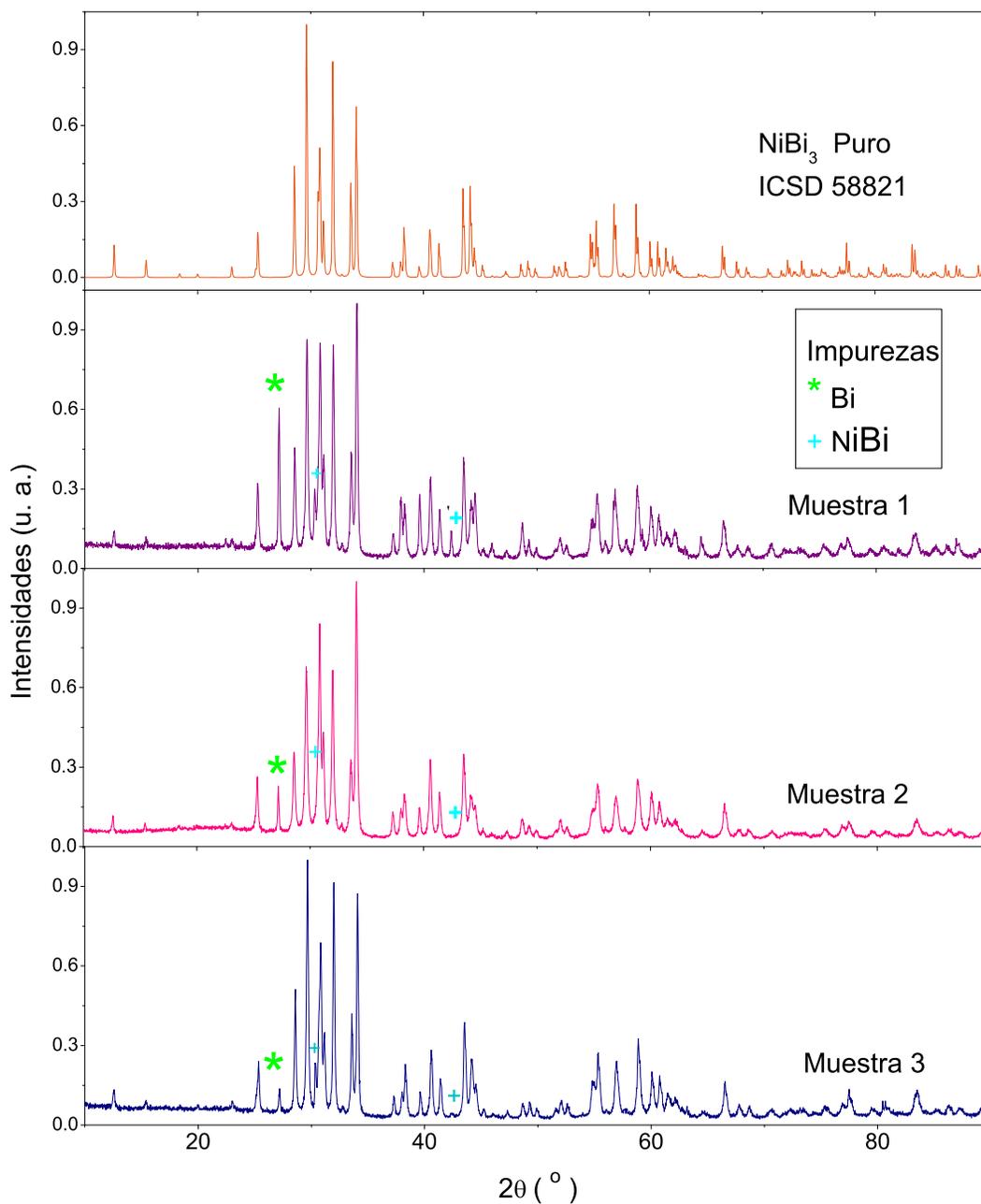


Figura 5.1: Difractogramas de rayos X de $NiBi_3$. En la parte superior está el difractograma de $NiBi_3$ puro reportado en las tarjetas ICSD 58821, y en la parte inferior se presentan las tres muestras obtenidas por la técnica de rayos X de polvos. Se indican con * las reflexiones pertenecientes a las impurezas de Bi y con + a las impurezas de $NiBi$.

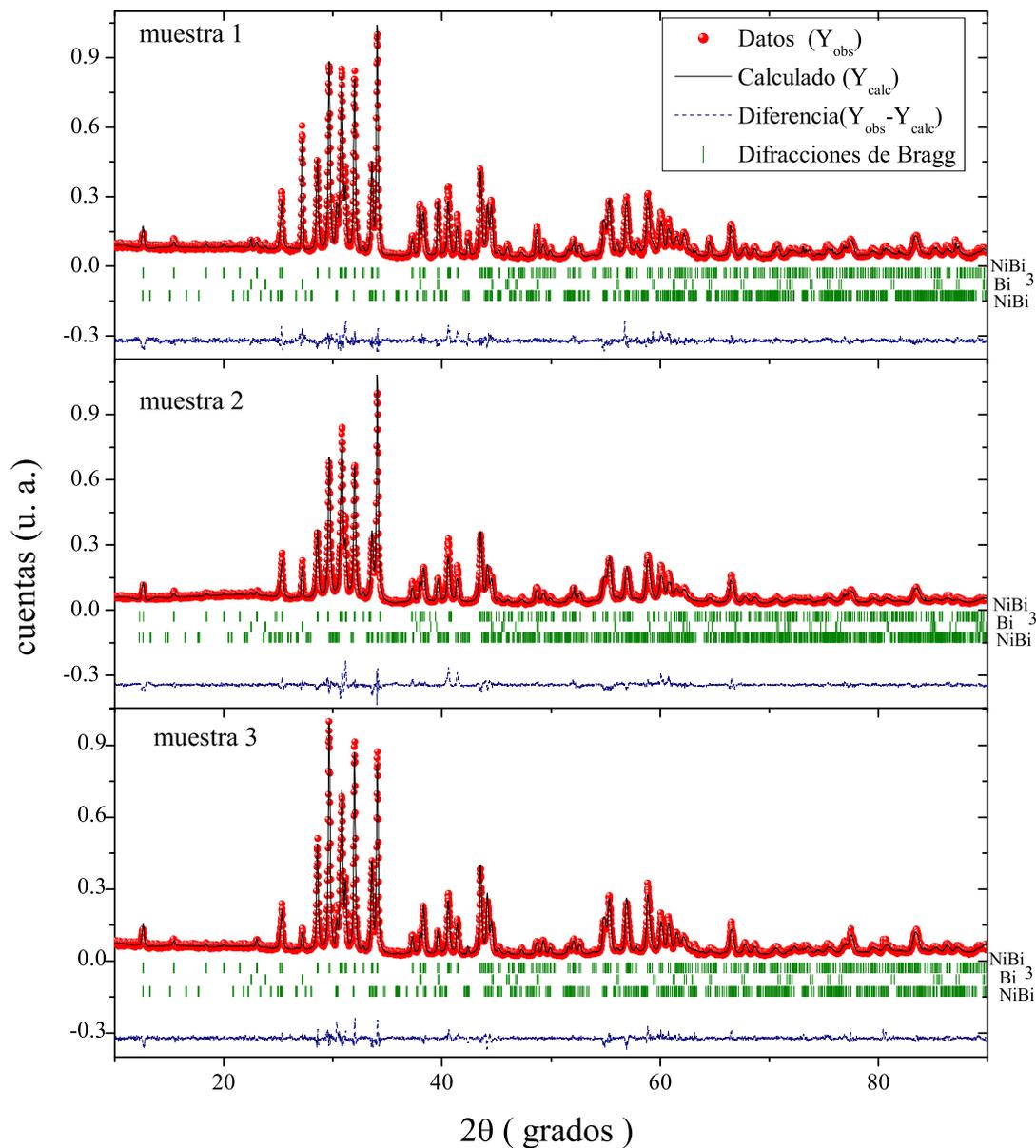


Figura 5.2: Refinamiento de la estructura de $NiBi_3$ para las tres muestras. Los puntos representan los datos experimentales, la línea continua el patrón observado, las líneas verdes verticales indican las reflexiones de Bragg para $NiBi_3$, Bi y $NiBi$, respectivamente, y la línea azul indica la diferencia entre el patrón observado y el calculado.

Tabla 5.1: Parámetros refinados de la fase de $NiBi_3$ de las tres muestras sintetizadas y los obtenidos en la literatura. La desviación estándar de cada uno de los valores se encuentra indicado entre paréntesis.

		MUESTRA 1	MUESTRA 2	MUESTRA 3	REPORTADOS [57]
χ		1.4	1.7	1.4	
Rp (%)		14.5	14.2	14.1	
Rwp (%)		15.5	15.3	15.4	
Rexp (%)		11.06	8.8	11.2	
PARÁMETROS DE RED					
a	(Å)	8.883(2)	8.880(2)	8.880(1)	8.884(1)
b	(Å)	4.0996(8)	4.0993(9)	4.0999(7)	4.101(1)
c	(Å)	11.486(2)	11.482(2)	11.482(4)	11.483(2)
volumen	(Å ³)	418.2(1)	417.9(1)	418.1(1)	418.4(2)
POSICIONES ATÓMICAS					
Bi1	X	0.299(3)	0.301(3)	0.299(3)	0.298(3)
	Y	0.25	0.25	0.25	0.25
	Z	0.8908(1)	0.891(2)	0.890(2)	0.0890(2)
Bi2	X	0.383(5)	0.385(5)	0.383(4)	0.379(3)
	Y	0.25	0.25	0.25	0.25
	Z	0.5932(1)	0.593(3)	0.595(2)	0.588(2)
Bi3	X	0.409(5)	0.410(5)	0.410(3)	0.412(3)
	Y	0.25	0.25	0.25	0.25
	Z	0.181(2)	0.182(2)	0.181(2)	0.178(2)
Ni	X	0.10(1)	0.09(1)	0.09(1)	0.095(3)
	Y	0.25	0.25	0.25	0.25
	Z	0.522(7)	0.521(7)	0.521(6)	0.521(1)
ORIENTACIÓN PREFERENCIAL					
G_1		-1.0(5)	-1.3(9)	-0.3(1)	
G_2		0.42(3)	0.36(9)	0.32(5)	

tengan la suficiente energía para salir del líquido y convertirse en gas. Si el líquido se encuentra tapado, este gas se va acumulando hasta que alcanza el equilibrio dinámico entre la fase líquida y gaseosa. La presión que alcanza en este equilibrio se le conoce como presión de vapor y depende de la temperatura en la que se encuentre el sistema. Mientras más alta sea la presión de vapor, el material podrá evaporarse con mayor facilidad. El bismuto es un material con una alta presión de vapor ya que

Tabla 5.2: Porcentaje en peso de las impurezas de bismuto y de NiBi en las tres muestras de $NiBi_3$.

FASE	MUESTRA 1	MUESTRA 2	MUESTRA 3
NiBi ₃ (%)	91.05 ± 1	98.23 ± 1	97 ± 0.9
Bi (%)	5.3 ± 0.07	1.7 ± 0.04	1.1 ± 0.04
NiBi (%)	3.6 ± 0.08	0.08 ± 0.001	2.1 ± 0.07

en el rango de 1198 a 1268 K sigue la ecuación:

$$\log(p) = -\frac{9150.3}{T} + 7.6327 \quad (5.1)$$

donde p es la presión y t es la temperatura.

Por lo que alrededor de los 1000 °C la presión de vapor del bismuto alcanza los 2.61 torr [81]. Esto preocupó en sus artículos tanto a Vassilev [58] como a Feschotte [57] debido a que complica la obtención de una fase pura de $NiBi_3$.

El bismuto metálico excedente en todas las muestras se debe a la alta presión de vapor que este elemento tiene, por lo que es una impureza que no se puede evitar. Se intentaron tratamientos térmicos a temperaturas inferiores a los 600 °C, pero eran poco eficientes, muy largos y no impedían que la impureza de bismuto apareciera.

En base a los resultados, se puede observar que el tratamiento térmico más adecuado consiste en subir la temperatura a un ritmo de 15°C/hora hasta alcanzar los 1000 °C y mantener esta temperatura por 7 días, lo que da lugar a un tratamiento térmico muy largo de más de dos semanas, haciendo de esto un tratamiento poco eficiente. Se recomienda para futuras investigaciones encontrar otro método de síntesis que permita disminuir la cantidad de impurezas y reduzca radicalmente el tiempo de síntesis.

Regresando otra vez a los resultados del refinamiento por el método de Rietveld reportados en la tabla 5.1, se puede observar que los valores de los parámetros refinados de la estructura cristalina cambian muy poco en comparación con los reportados [57]. Los parámetros de red se redujeron unos cuantos mÅ, ocasionando que el volumen de las celdas fuera menor al reportado.

Al tratarse de una celda ortorrómbica, los ángulos permanecen fijos y no sufren alteraciones durante el refinamiento. Por otra parte, la estructura del $NiBi_3$ está conformada principalmente por bismuto, permitiendo que solo existan variaciones en la composición del níquel. Al principio se intentó refinar el factor de ocupación del níquel, dejando fijos los valores del bismuto. Sin embargo, esto provocó que los parámetros de desplazamiento isotrópicos de temperatura se volvieran negativos, lo cual no tiene ningún sentido físico. Con esto se concluyó que $NiBi_3$ es un compuesto que no permite cambios en el factor de ocupación de los átomos, reiterando que se trata de un compuesto estequiométrico.

Las tres muestras presentaron una diferencia considerable entre la intensidad de la reflexión del difractograma observado y los valores reportados por la ICSD en el plano (2 0 3). Esto sugiere que hay orientación preferencial. No se encontró ninguna impureza a la que se le pudiera atribuir esta reflexión y que no se encontrará entre las que ya mencionamos anteriormente. La orientación preferencial fue corregida durante el proceso de refinado. Como se mencionó anteriormente, los valores de G_2 dan información sobre la fracción de la muestra que no está texturizada. Los resultados indican que la muestra 1 es la menos orientada ya que un 43% de ella no está texturizada, mientras que la muestra 3 posee el mayor porcentaje de material texturizado.

Con la información recabada del refinamiento, se desarrolló la representación de la celda de $NiBi_3$ con el programa CrystalMaker (fig. 5.3). En los planos ab fig. 5.3 (b) los átomos de níquel conforman cadenas en zig-zag. En la fig. 5.3 (d) se representan 4 celdas en el plano ac y se advierte que se forman estructuras conformadas por dos pirámides triangulares opuestas y ligeramente desplazadas, cada una con tres átomos de bismuto y uno de níquel, tal y como se indica en la fig. 5.3(c).

5.1.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Con el fin de hacer un análisis más puntual de la composición de las muestras, se empleó microscopía electrónica de barrido. Durante las sesiones de microscopía se exploraron varias zonas de cada una de las muestras para asegurar que el comportamiento fuera homogéneo. Afortunadamente, el níquel y el bismuto tienen una gran diferencia entre sus números atómicos, por lo que los electrones retrodispersados exhibieron dos fases distintas en las muestras a través de los tonos de grises de las imágenes. El níquel cuenta con un número atómico pequeño que dispersa menos electrones y se presenta con un color negro en las micrografías. Por su parte, el bismuto es un elemento con un número atómico muy grande, por lo que las zonas en las que se encontraba eran grises claras. Esto también permitió diferenciar las zonas de $NiBi$ y $NiBi_3$, ya que las primeras estaban compuestas de más níquel, ocasionando que fueran más oscuras que las de $NiBi_3$.

Posteriormente se efectuó un análisis elemental de las zonas estudiadas con el fin de confirmar la proporción de Ni y Bi correspondiente a la fase asignada. Esto se puede apreciar claramente en fig. 5.4, donde se comparan las imágenes obtenidas con una micrografía reportada por Yoshida, *et al.* [63], donde se indican los colores de las zonas correspondientes a cada fase. También se muestra un acercamiento de cada una de las muestras para observar con mayor claridad la diferencia entre las fases contenidas.

En la muestra 1 observamos zonas grises y otras más claras, por lo que verificamos la presencia de 2 fases: $NiBi$ y $NiBi_3$. Las muestras 2 y 3 tienen un color más homogéneo, lo que indica que sólo hay una fase mayoritaria. En la tabla 5.3 se reportan los porcentajes atómicos de cada zona obtenidos por medio de análisis

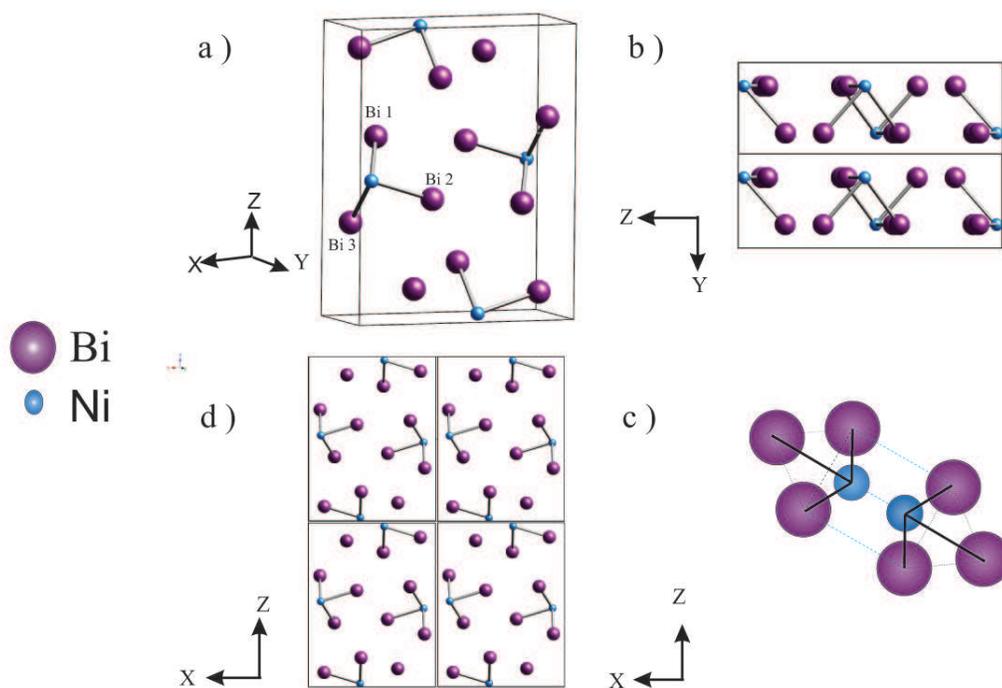


Figura 5.3: *a)* Imagen de la celda de $NiBi_3$ obtenida a través del programa Crystal Maker. *b)* muestra la celda en el plano YZ, donde se puede apreciar las cadenas en zig-zag que conforman los átomos de níquel. *d)* en el plano XZ se observa que los átomos de bismuto y níquel conforman los vértices de una pirámide generando estructuras como las mostradas en *c)*

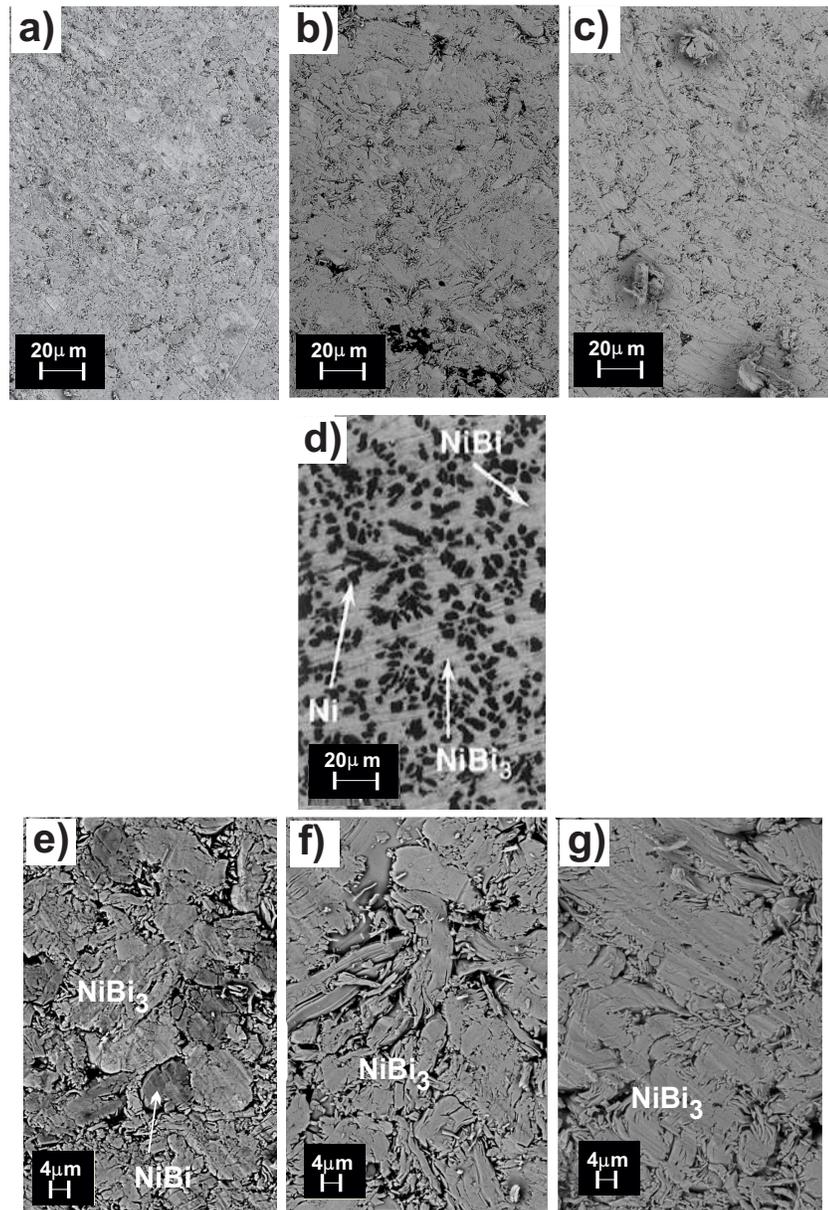


Figura 5.4: En esta figura podemos ver las micrografías obtenidas a través de un microscopio de barrido donde se distinguen las zonas correspondientes a $NiBi_3$ y $NiBi$. a) Muestra 1, b) Muestra 2 y c) la muestra 3. Comparamos nuestras imágenes con la reportada por Yoshida [63] d), en donde se observa claramente que el níquel se puede distinguir fácilmente del resto de los compuestos. Acercamiento de una zona de cada una de las muestras correspondiendo la imagen e) a la muestra 1, f) a la muestra 2 y g) a la muestra 3

elemental. Las gráficas del estudio de análisis elemental para las zonas de $NiBi$ y $NiBi_3$ se presentan en la fig. 5.5.

En las micrografías destacan algunas zonas negras, pero su forma nos sugiere que son originadas por la morfología de la muestra y no se trata de níquel puro. Para reiterar esto, se realizó análisis elemental en esas zonas y la proporción atómica observada fue de 24.08 % de Ni y 75.92% de Bi , lo cual corresponde a $NiBi_3$.

Tabla 5.3: Porcentajes atómicos de Ni y Bi obtenidos por análisis elemental en las zonas correspondientes a $NiBi$ y $NiBi_3$ observadas en microscopia electrónica de barrido.

COMPUESTO (color en la imagen)		MUESTRA 1	MUESTRA 2	MUESTRA 3
$NiBi_3$ (gris claro)	% Ni	20.20	23.82	23.18
	% Bi	79.80	76.18	76.82
$NiBi$ (gris oscuro)	% Ni	42.90		
	% Bi	57.10		

Las técnicas de caracterización estructural nos permiten concluir que no hay cantidades de níquel metálico detectables en las muestras que pudieran contribuir en el comportamiento observado.

5.2. PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y SUPERCONDUCTORAS

5.2.1. PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Con el fin de analizar las propiedades magnéticas de las tres muestras, se realizaron mediciones de $M_{masa}(H)$ a diferentes temperaturas, tal y como lo muestra la fig. 5.6. En los recuadros de las gráficas de las muestras 1 y 2 se aprecia una ampliación del centro del ciclo, lo que deja claro la existencia de un pequeño campo coercitivo. Estos resultados dejan ver que en las muestras 1 y 2 se forma una histéresis irreversible igual a la de un material ferromagnético.

Por otra parte, llama mucho la atención que la muestra 3 tiene un comportamiento muy distinto. La forma de su gráfica $M(H)$ recuerda a la de un superconductor tipo II en el que se retienen las líneas de campo magnético [18]. Sin embargo, el $NiBi_3$ y sus impurezas de $NiBi$ se encuentran a temperaturas mayores a sus T_c , por lo que la muestra debería encontrarse en estado normal.

Debido a que las muestras 1 y 2 son las únicas con comportamiento magnético, estas fueron las que se estudiaron con mayor profundidad, dando prioridad a la muestra 2 por tratarse de la que posee el menor porcentaje de impurezas. El resto de las

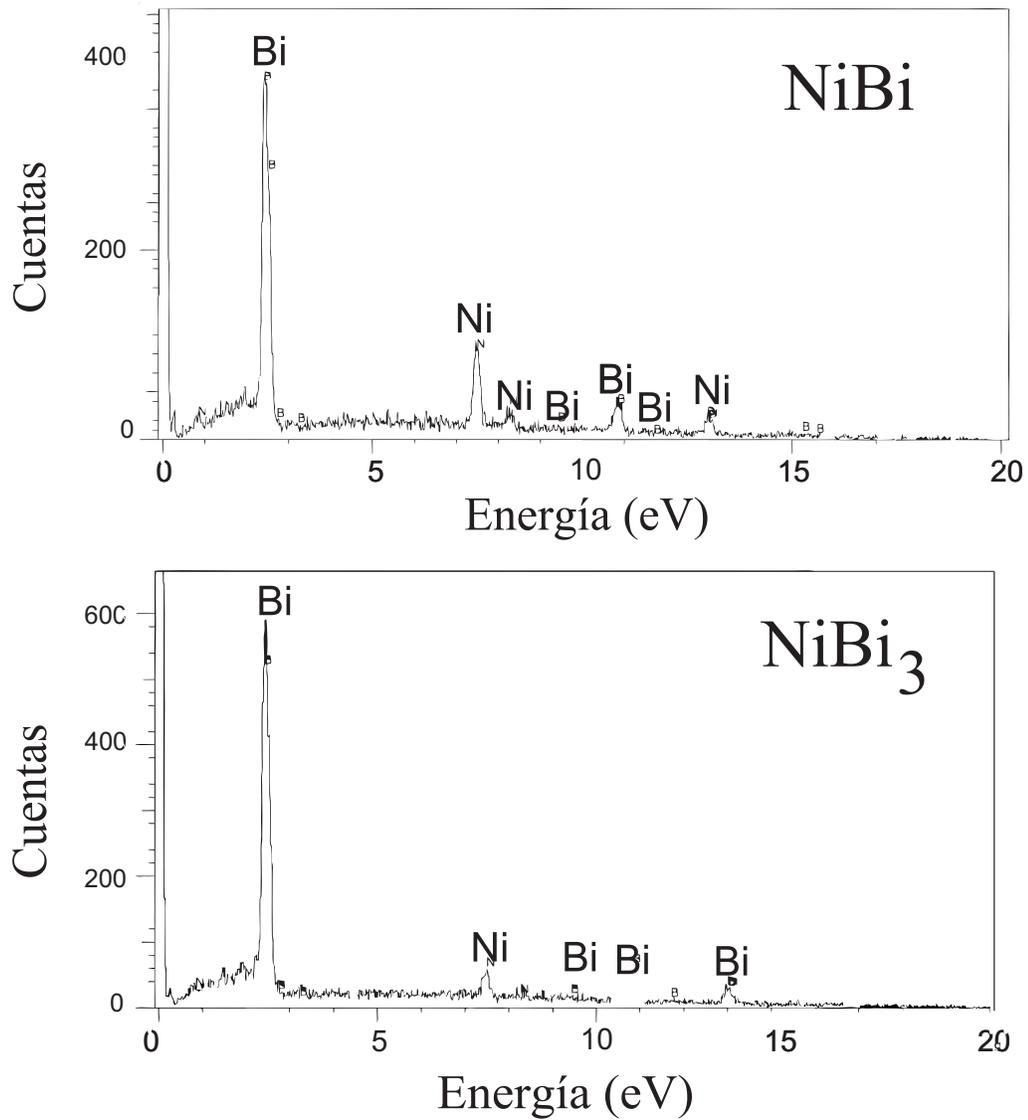


Figura 5.5: Aquí se muestran las gráficas obtenidas por análisis elemental de las zonas de $NiBi$ y $NiBi_3$.

medidas de $M(H)$ de la muestra 2 se observa en la fig. 5.7. En esta figura también se puede apreciar un acercamiento a la zona central de la histéresis ferromagnética donde se muestra la existencia de un campo coercitivo.

La instalación del horno de muestras en el SQUID permitió realizar a mediciones con temperaturas mayores a los 400 K . Desafortunadamente las dimensiones del mismo no permiten muestras mayores a 3 mm de diámetro, dando lugar a que sólo se

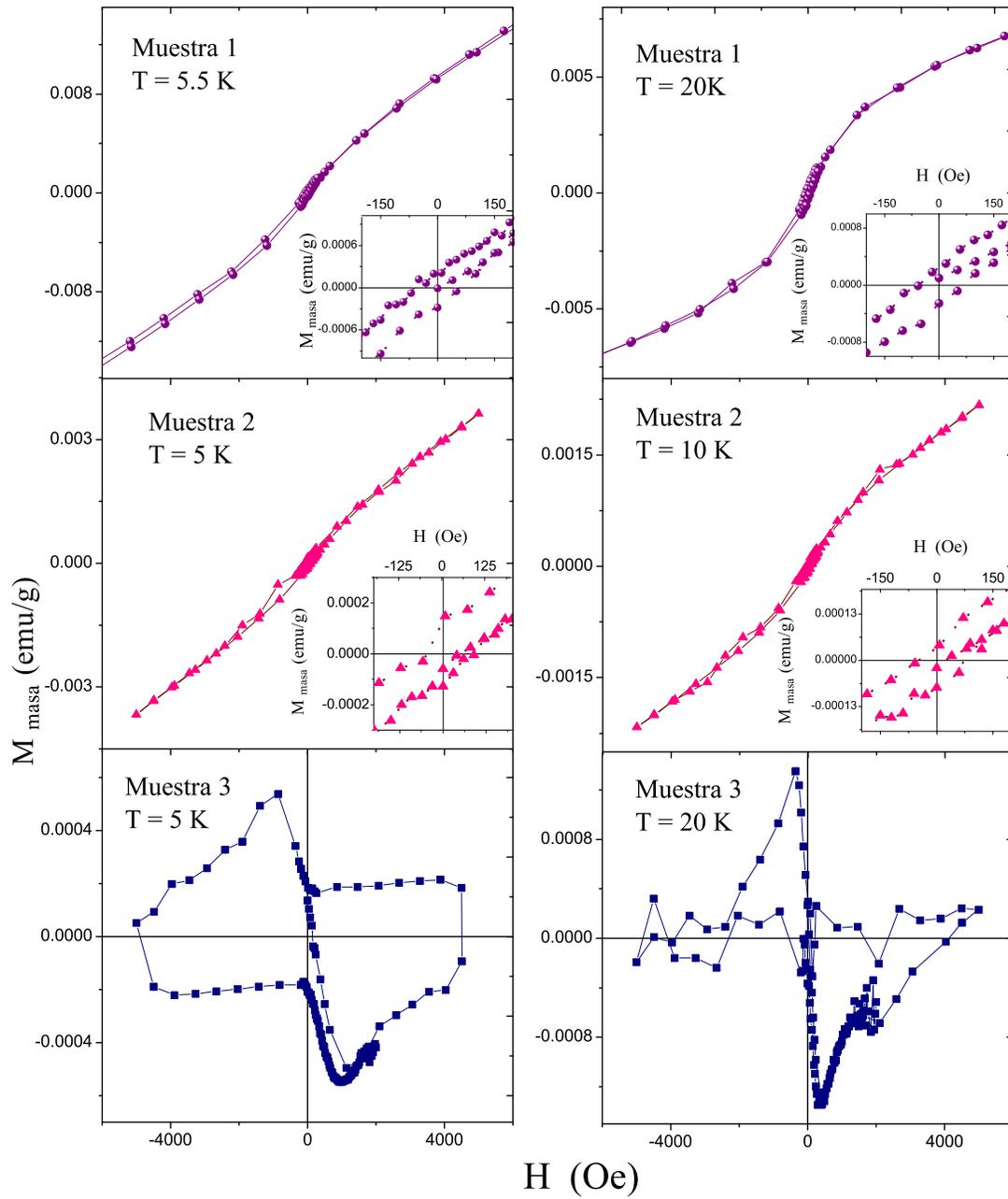


Figura 5.6: Comportamiento del campo aplicado en función de la temperatura de todas las muestras. En los recuadros se observa una magnificación de la parte central del ciclo, donde se puede distinguir la histéresis irreversible de las muestras 1 y 2, lo cual es una característica del comportamiento ferromagnético.

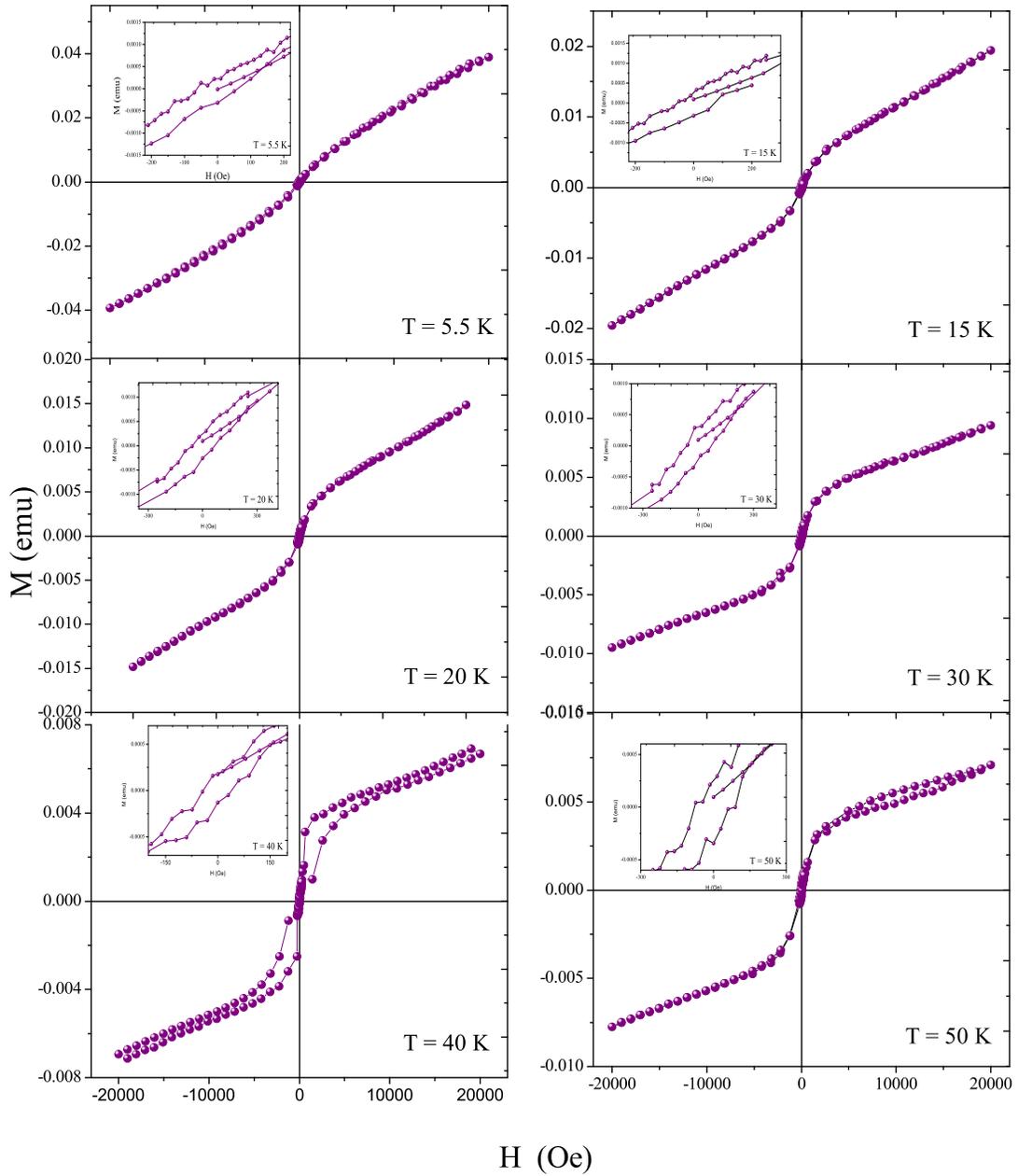


Figura 5.7: Comportamiento ferromagnético de las muestras a temperaturas mayores a la T_c . Se distingue claramente una histéresis ferromagnética a diferentes temperaturas.

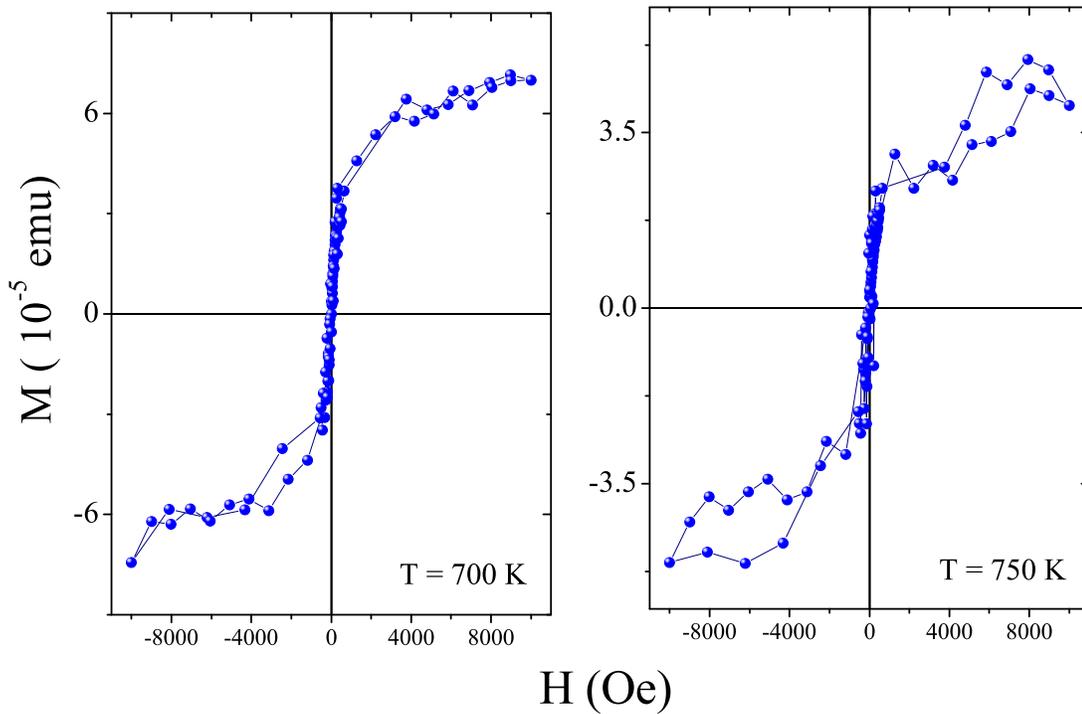


Figura 5.8: Mediciones de $M(H)$ a 700 y 750 K de la muestra 2. Las mediciones realizadas con el horno instalado en el SQUID demuestran que el ferromagnetismo de la muestra prevalece al sobrepasar las temperaturas de Curie de las impurezas encontradas en nuestro compuesto, permitiendo con ello demostrar que $NiBi_3$ es el compuesto ferromagnético.

podiera introducir el 15% de la muestra que se utilizó en las mediciones anteriores. Esto propició que la señal percibida fuera menor y un poco ruidosa. Aun así, el comportamiento ferromagnético prevaleció a 700 y a 750 K, lo cual se presenta en la fig. 5.8. Estas temperaturas son mayores a las de Curie del Ni (627 K), lo que descarta que este compuesto se encuentre en una proporción tan diminuta que no pudiera ser detectada por los instrumentos de caracterización empleados y del $NiBi$ (640 K), lo cual confirma que el comportamiento ferromagnético es debido única y exclusivamente al $NiBi_3$. Lamentablemente las limitaciones del equipo no permitieron emplear temperaturas mayores, por lo que no fue posible determinar directamente la temperatura de Curie de $NiBi_3$.

De las gráficas se obtuvieron los valores correspondientes a los campos coercitivos y se graficaron en función de la temperatura, mostrándose en la fig. 5.9. Es posible apreciar que estos valores disminuyen conforme aumenta la temperatura.

Se utilizó un modelo de campo medio con los datos obtenidos, en el cual se consideran solo los puntos cercanos a la temperatura de Curie estimada, dejando a un lado a los puntos inferiores a 300 K. Este modelo se representa con la línea roja de la fig. 5.9 y matemáticamente es:

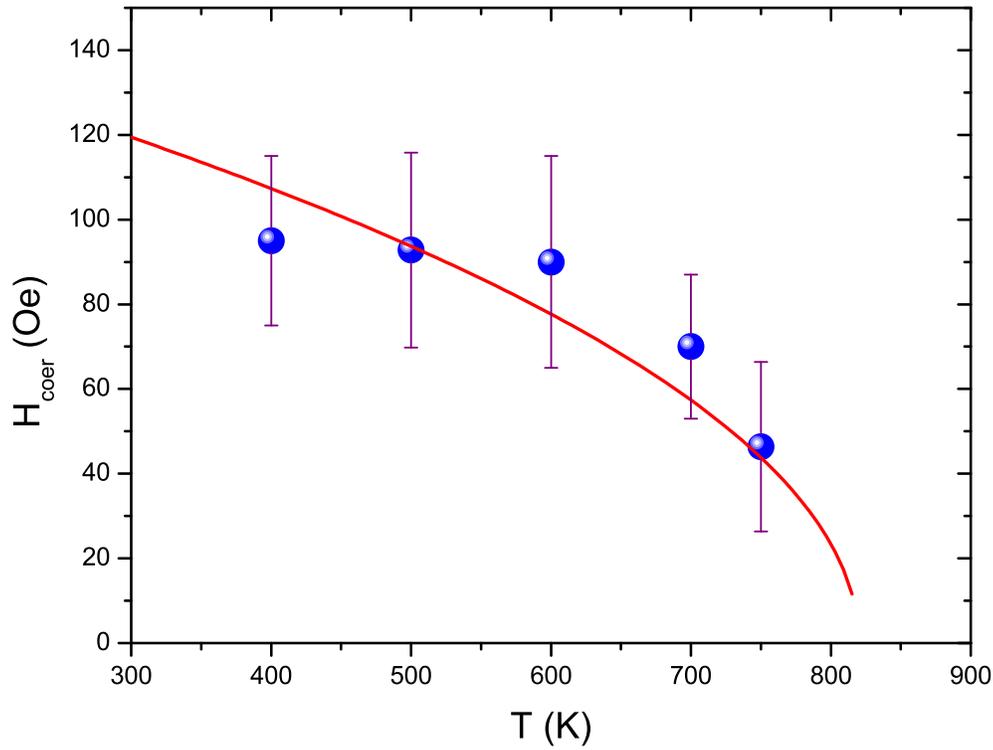


Figura 5.9: Campos coercitivos en función de la temperatura de la muestra 2.

$$H_{coerc}(T) = 150Oe\sqrt{1 - \frac{T}{820K}} \quad (5.2)$$

Por lo que se aproxima que la temperatura de Curie es de 820 K y el campo coercitivo de $NiBi_3$ es de 150 Oe. La tendencia descrita por la gráfica es la esperada por un material ferromagnético, por lo que se confirma una vez más este comportamiento.

De este modelo se observa que el campo coercitivo es de solo unos cuantos Oe.

5.2.2. PROPIEDADES SUPERCONDUCTORAS

Las propiedades superconductoras del material se caracterizaron mediante un SQUID. Se realizaron mediciones de magnetización en función de la temperatura, se calculó la susceptibilidad molar de cada una de las muestras y graficó en la fig. 5.10 . Con estas gráficas se determinó la temperatura crítica como el punto en el que hay una reducción abrupta de la susceptibilidad durante las mediciones en FC. En las tres muestras se determinó que la T_c es cercana a los 4.05 K. La muestra 1 presenta una pequeña anomalía alrededor de los 3.8 K durante la medición FC, lo cual se atribuye principalmente a la gran cantidad de impurezas y bajo porcentaje de volumen superconductor que contiene. Las otras dos muestras no tienen ninguna anomalía en

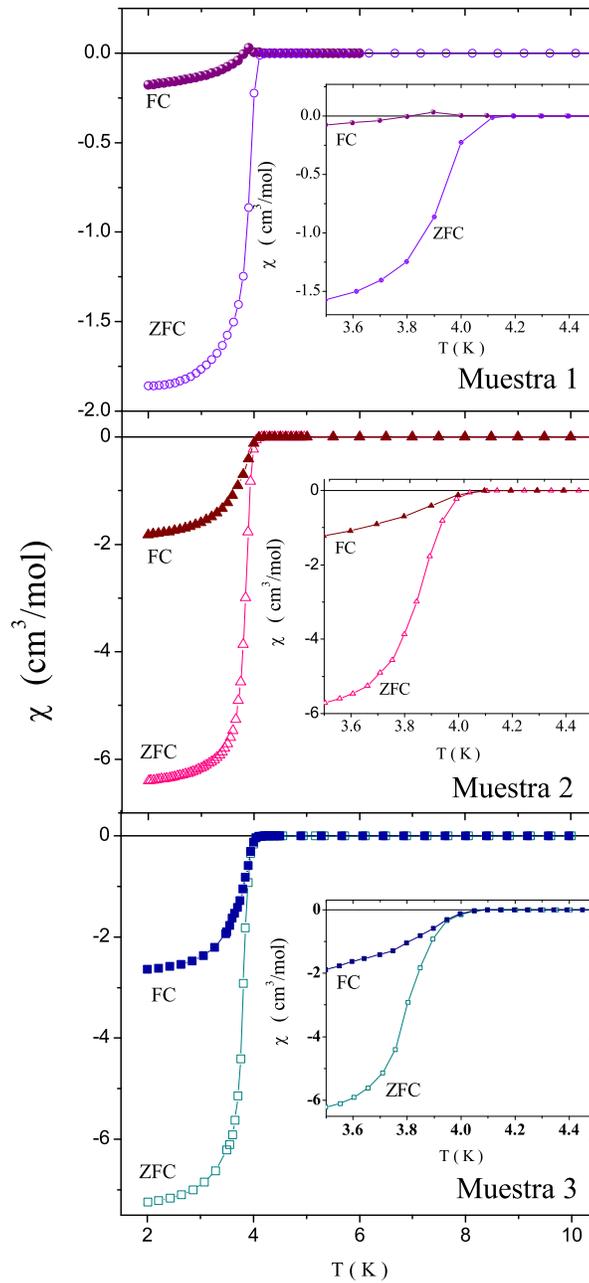


Figura 5.10: Susceptibilidad molar de cada muestra. En el recuadro se hace un acercamiento a la zona donde ocurre la transición superconductor. En la muestra 1 se nota una anomalía producida por sus impurezas.

su comportamiento, lo cual confirma que el porcentaje en peso de las impurezas es tan pequeño que no altera el comportamiento superconductor.

Además, haciendo la normalización descrita por la función 4.22, se obtuvieron los

porcentajes en volumen de la fracción Meissner y de la fracción shielding, considerando que el 100 % corresponde a una muestra pura de un superconductor ideal con $\chi = \frac{1}{4\pi}$. Estos resultados se pueden observar en la fig. 5.11. La primera muestra posee una fracción Meissner de 3.5 % de volumen, la segunda 36.5 % y la tercera un 54.1 %. Por otra parte, la fracción shielding de la primera muestra posee un 38 %, la segunda un 128 % y la tercera un 145 %. Estos resultados exponen que la última muestra tiene la mayor fracción Meissner y shielding, a pesar de que la muestra 2 era la que contenía el mayor porcentaje en peso de $NiBi_3$.

Posteriormente se realizaron las mediciones de $M(H)$ mostradas en la fig. 5.12. Las tres muestras exhiben al principio curvas propias de un superconductor tipo II en las que se puede determinar los campos críticos. En un superconductor tipo II ideal se esperaría que la curva $M(H)$ fuera totalmente reversible, lo cual no sucede en las muestras de $NiBi_3$. En lugar de esto, hay ciclos irreversibles, en los cuales los valores de $|M|$ son mayores a los del principio del ciclo.

Este fenómeno no puede ser provocado por las impurezas de bismuto, ya que representan menos del 5 % en peso del porcentaje de la muestra. Además, a pesar de que el bismuto es el elemento más diamagnético de la tabla periódica, el valor de su magnetización no es comparable con la de un superconductor. Si comparamos la susceptibilidad molar del bismuto de $\chi_m = -1.31 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ [83] a temperatura ambiente con la del $NiBi_3$ cerca de la T_c , observaremos que es inferior por 6 órdenes de magnitud, por lo que su contribución no sería apreciable. Como la susceptibilidad está estrechamente relacionado con la magnetización, entonces podemos decir que la magnetización del bismuto tampoco sería apreciable con respecto a la del $NiBi_3$.

En las muestras de $NiBi_3$ no se encontraron indicios de la presencia de trazas de níquel metálico. Sin embargo, tampoco podemos asumir que el comportamiento magnético es originado por trazas de níquel metálico que no se pudieron detectar por los métodos empleados, ya que en muestras de $NiBi$ con un exceso de níquel superior al 10 % en peso, como el que se muestra en la fig. 5.13, no se obtiene el mismo comportamiento en las curvas de $M(H)$. En esta figura se observa que la histéresis formada por el material superconductor $NiBi$ no tiene la forma descrita por $NiBi_3$. Estos datos fueron tomados de la tesis de la Quim. Brenda Ruiz [82].

Con estos hechos descartamos que el comportamiento anómalo sea ocasionado por las impurezas de las muestras.

Cabe destacar que durante el estado superconductor la magnetización es 10000 veces mayor que la observada en el estado ferromagnético, estableciendo de esta forma que la señal superconductora es la predominante. De hecho, se resta la señal ferromagnética a $T=5 \text{ K}$ de las gráficas obtenidas a temperaturas inferiores a la T_c en las muestras 1 y 2, tal y como se ve en la fig. 5.14. Los resultados indican que la señal ferromagnética altera la forma de la curva de $M(H)$, pero permite calcular los campos críticos.

Por otra parte, usando las gráficas de $M(H)$ a diferentes temperaturas, se estimaron los valores correspondientes a los campos críticos $H_{c1}(T)$ y $H_{c2}(T)$. Estos resultados

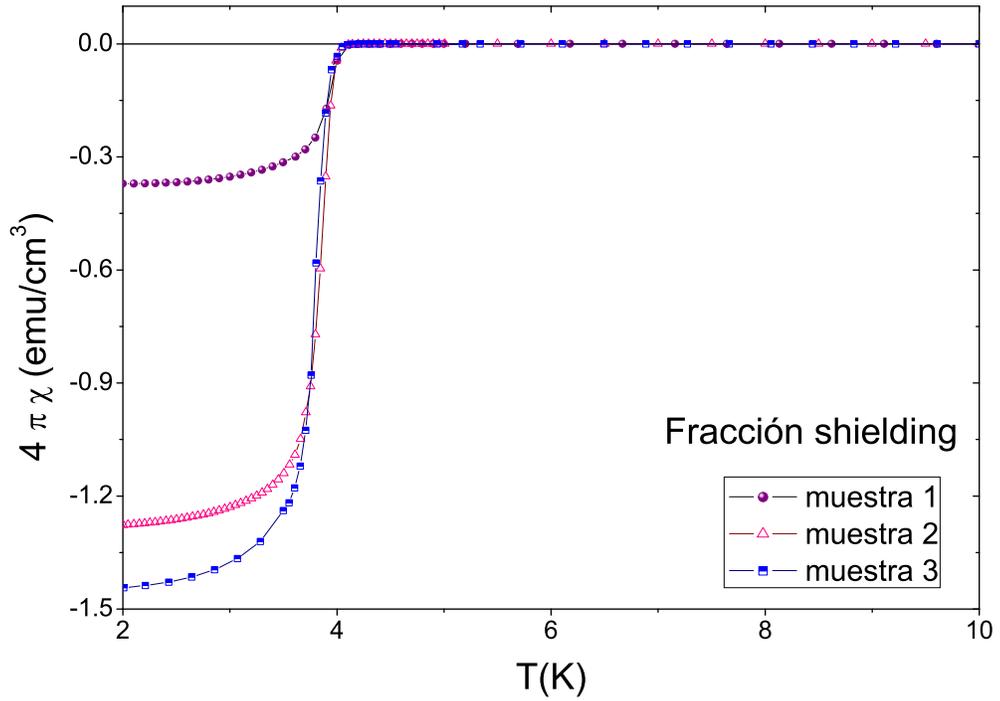
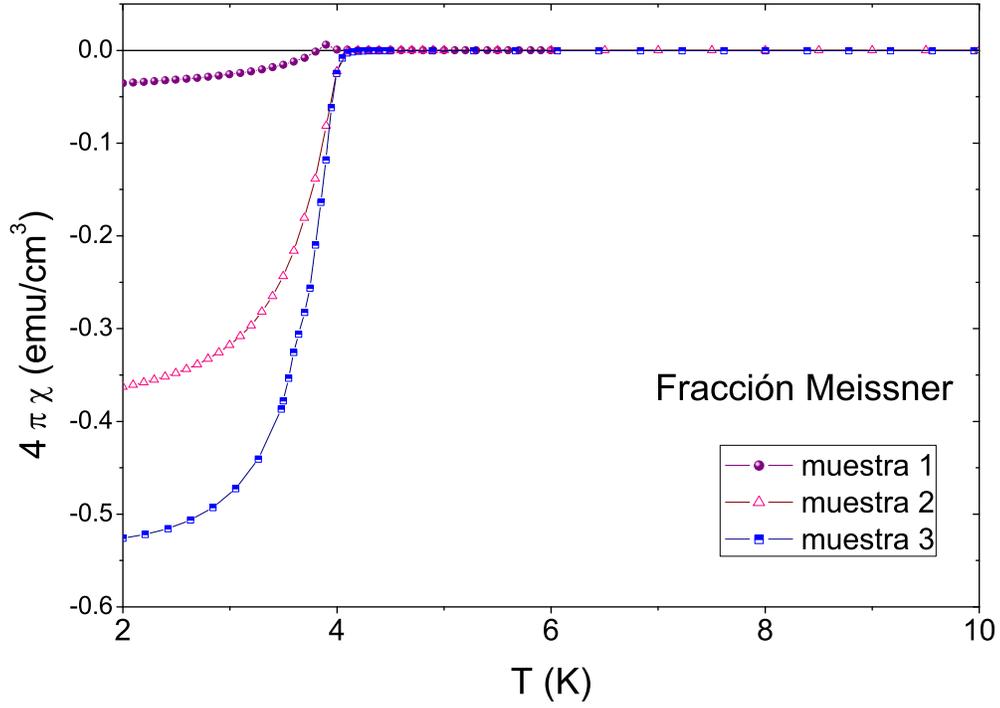


Figura 5.11: En esta imagen se comparan las fracciones Meissner y las shielding de las tres muestras obtenidas. Se observa que la muestra 3 es la que posee el mayor porcentaje de fracción Meissner y shielding.

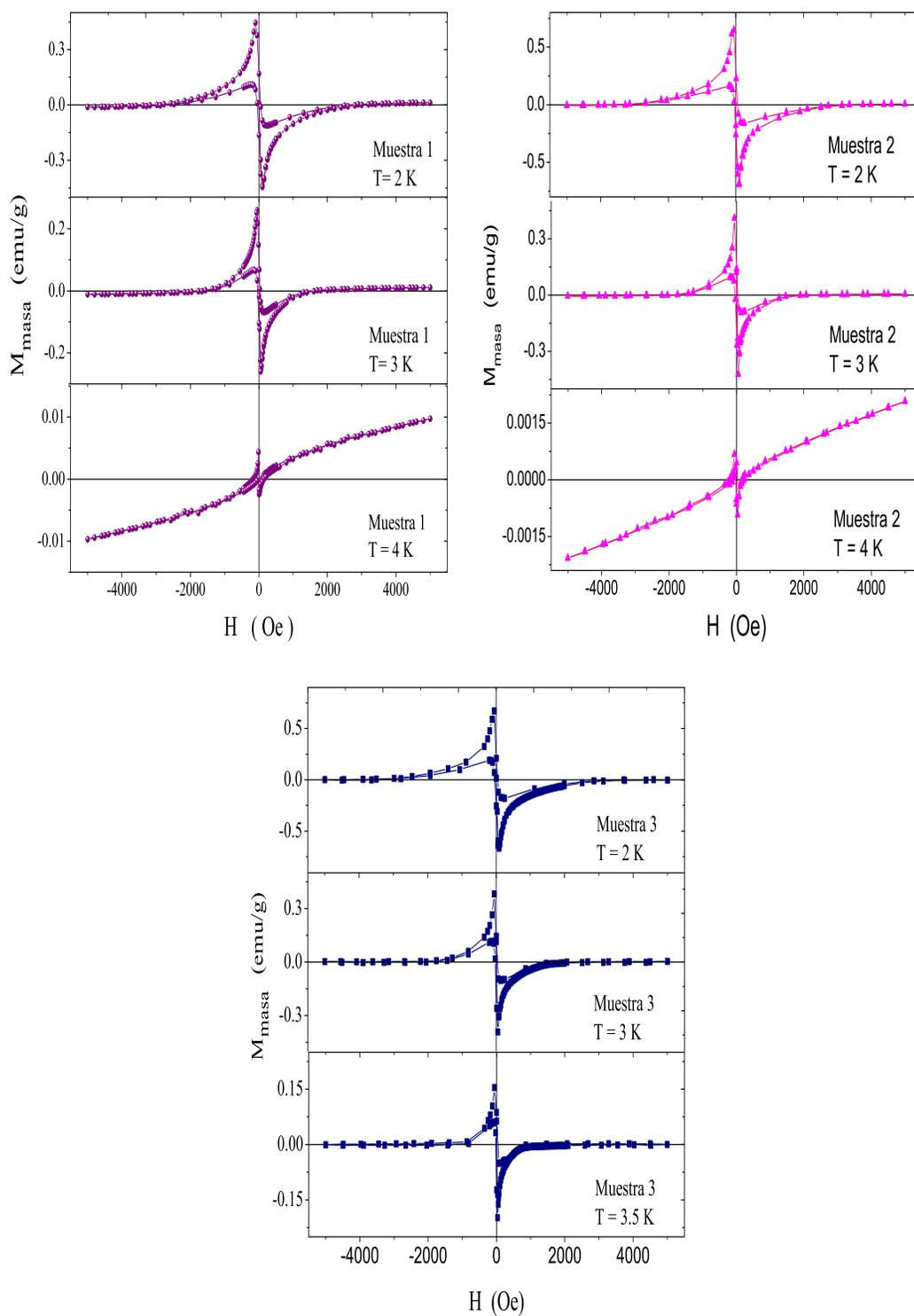


Figura 5.12: En esta imagen se observan las gráficas de $M_{masa}(H)$ de las tres muestras.

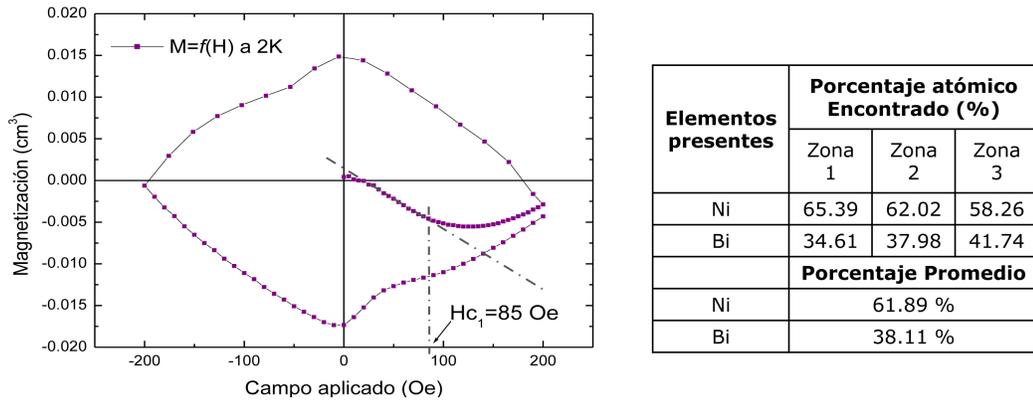


Figura 5.13: Grafica de $M(H)$ del material superconductor $NiBi_3$ con exceso de níquel. Del lado derecho se observa una tabla con los resultados de EDS obtenidos por el mismo microscopio de barrido y detector usados en la elaboración de esta tesis. La tabla muestra que hay un exceso considerable de níquel en las zonas analizadas. Esta imagen se tomó del trabajo de tesis de la Quím. Brenda L. Ruiz Herrera [82]

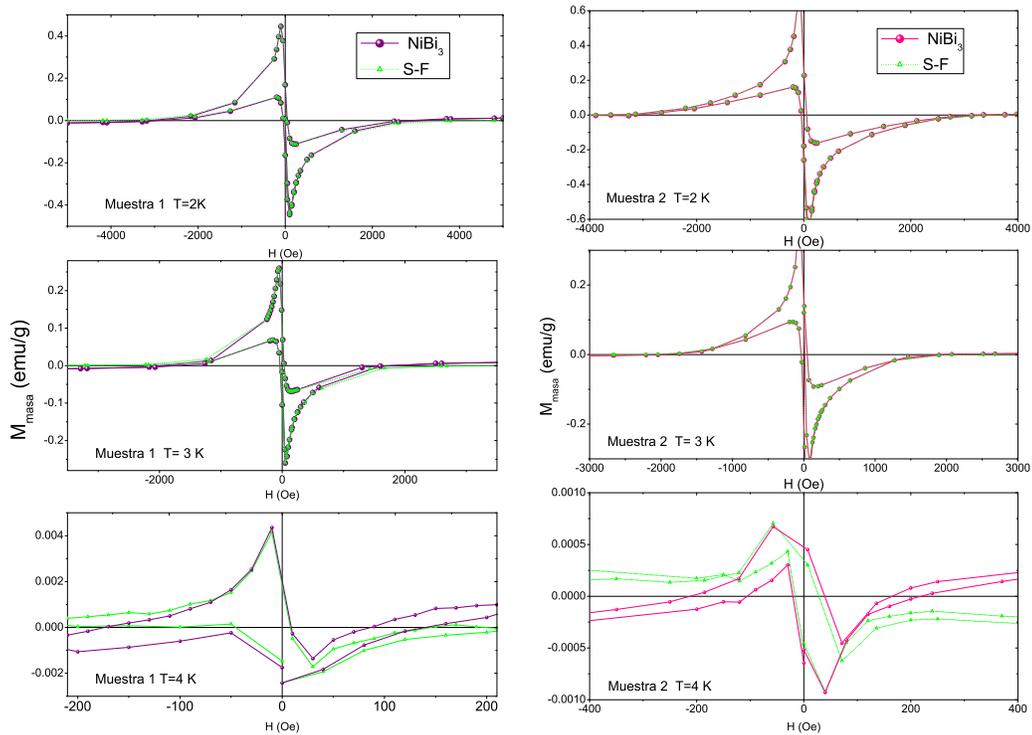


Figura 5.14: En estas gráficas se comparan la magnetización del $NiBi_3$ con la que tendrían las muestras superconductoras sin la señal ferromagnética (S-F).

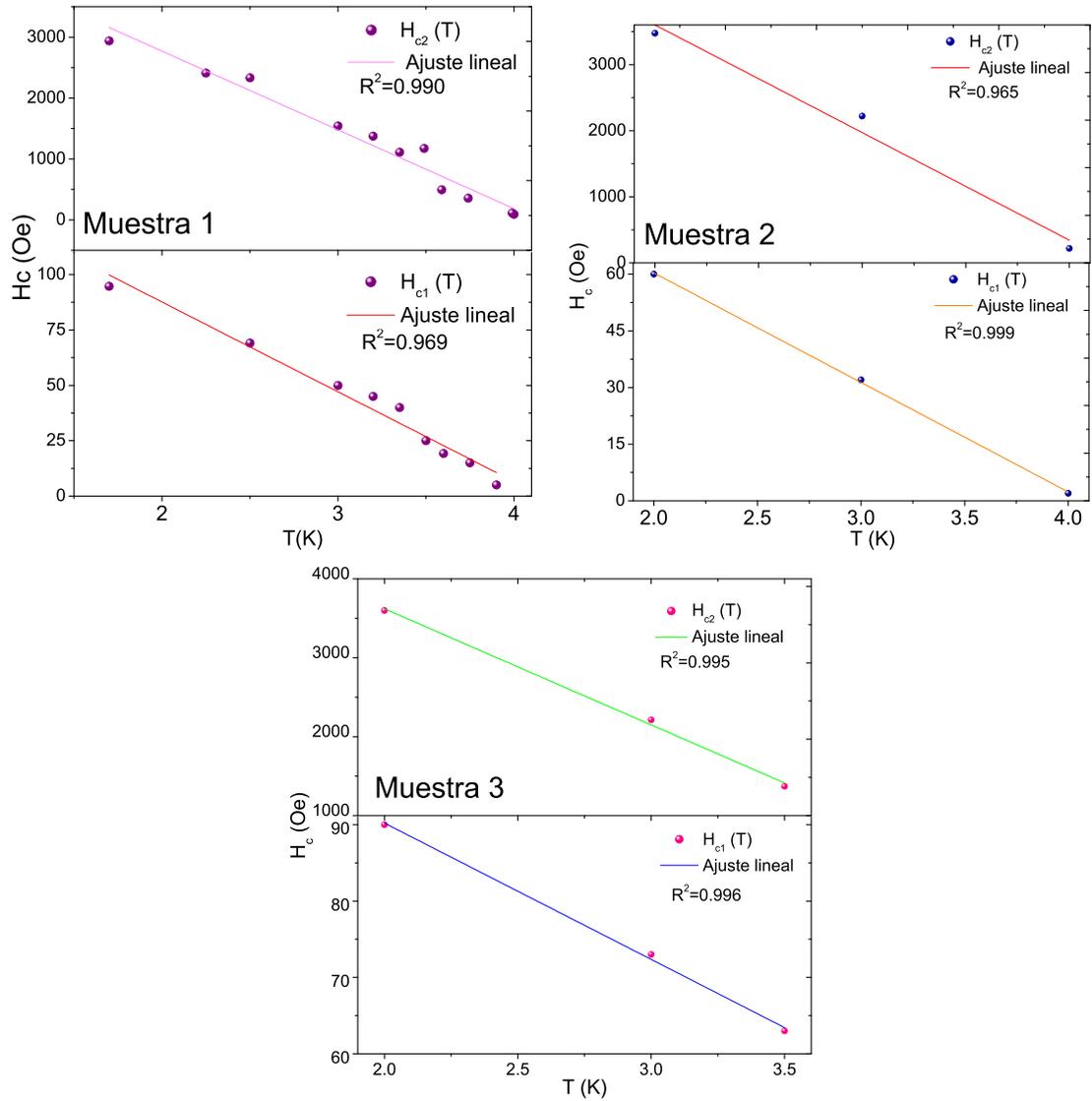


Figura 5.15: El cálculo de los campos críticos a $T=0$ característicos de $NiBi_3$ se efectuó a partir del ajuste lineal de la gráfica de $H_c(T)$ de los datos obtenidos a partir de diversas mediciones de $M(H)$ a diferentes temperaturas.

se graficaron en función de la temperatura y se les aplicó el método de mínimos cuadrados para obtener un ajuste lineal, tal y como se puede advertir en la fig. 5.15. Del ajuste lineal se obtuvieron las pendientes $\frac{dH_c(T)}{dT}$ que permitieron calcular $H_{c1}(0)$ y $H_{c2}(0)$ y los parámetros superconductores de GL mostrados en la tabla 5.4.

Los parámetros superconductores GL que más concuerdan con los reportados por Fujimori [62] son los de la muestra 3, mientras que los de la muestra 1 tienen valores menores a los reportados y los de la muestra 2 tienen valores mayores. Los resultados de las muestras 2 y 3 tienen una incertidumbre muy grande debido a la pobre

Tabla 5.4: Tabla de los parámetros superconductores de GL con sus correspondientes incertidumbres.

Propiedad	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Reportados [62]
T_c (k)	4.05 \pm 0.1	4.05 \pm 0.1	4.05 \pm 0.1	4.05
$-\frac{dH_{c1}(T)}{dT} _{T=T_c}$ (Oe/K)	40 \pm 3	50 \pm 9	29 \pm 0.6	
$-\frac{dH_{c2}(T)}{dT} _{T=T_c}$ (Oe/K)	1290 \pm 80	1472 \pm 80	1629 \pm 200	1580
$H_{c1}(0)$ (Oe)	110 \pm 8	50 \pm 9	81 \pm 3	86
$H_{c2}(0)$ (Oe)	3620 \pm 300	4131 \pm 300	4572 \pm 600	4450
ξ_{GL} (\AA)	302 \pm 10	282 \pm 11	268 \pm 20	263
λ_{GL} (\AA)	1549 \pm 100	2714 \pm 500	2025 \pm 100	1940
κ	5.1 \pm 0.2	9.62 \pm 1	7.55 \pm 1	7.1
$H_c(0)$ (Oe)	497 \pm 50	303 \pm 80	430 \pm 10	442

estadística que se empleo para hacer los cálculos.

Capítulo 6

CONCLUSIONES

$NiBi_3$ es un compuesto estequiométrico que se sintetiza con mayor éxito con un tratamiento térmico de 1000 °C durante 7 días. La cantidad de impurezas de Bi y $NiBi$ obtenidas por este tratamiento es inferior al 2(%) en peso y excluye por completo a impurezas de níquel metálico. Una particularidad de las muestras obtenidas es la orientación preferencial en el plano (203) y un decremento de unas 5 decimas de Å^3 en el volumen de las celdas en comparación con el reportado en la tarjeta ICSD y en la literatura. $NiBi_3$ corresponde a un superconductor del tipo II con una T_c cercana a los 4.05 K . El comportamiento ferromagnético coexiste con el superconductor a temperaturas inferiores a la T_c y a temperaturas mayores, se observa el comportamiento de un material ferromagnético, con una temperatura de Curie aproximada de 820 K y un campo coercitivo de 150 Oe.

Cae destacar que es necesario encontrar un método de síntesis más eficiente y que reduzca la cantidad de impurezas. Además, es necesario realizar más medidas de $M(H)$ a temperaturas mayores a los 750 K , para poder determinar directamente la T_{Curie} .

Bibliografía

- [1] Annet, J. F., *Superconductivity, Superfluids and Condensates*, Oxford University Press, Oxford (2004).
- [2] Lévy, F., et al., *J. Phys. Condens. Matter*, **21**, 164211 (2009)
- [3] Ginzburg, V. L., *Sov. Phys.-JETP*, **4**, 153 (1957).
- [4] Matthias, B. T., *Phys. Rev. Lett.*, **1**, 92, (1958).
- [5] Saxena S., et al., *Nature*, **406**, 587 (2000).
- [6] Aoki, D., et al., *Nature*, **413**, 613 (2001).
- [7] Akazawa, T, et al., *Physica B*, **359**, 1138 (2005).
- [8] Huy, N. T., et al., *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 067006 (2007).
- [9] Alekseevskii, N. E., et al., *J. Exp. Theor. Phys.*, **21**, 951 (1951).
- [10] Matthias, B. y Hulm, J., *Phys. Rev.*, **87**, 799 (1952)
- [11] Matthias, *Phys. Rev.*, **92**, 874 (1953)
- [12] Zhuravlev, et al., *Ser. Mat. Mekh. Astron. fiz. i Khim*, *14*, 117 (1959)
- [13] Kamelingh Onnes, *Leiden Commun.* **122b**, 124c (1911).
- [14] Meissner, W. y Ochsenfeld, *Naturwissenschaften*, **21**, 787 (1933)
- [15] Cooper, L., *Am. J. Phys.*, 91 (1960)
- [16] Bardeen, J., Cooper, N., Schrieffer, *Phys. Rev.*, **108** 1175 (1957).
- [17] McElfresh, M., *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements*, Quantum Design, San Diego (1996).
- [18] Poole, C., Farach, O., Creswick, R., *Superconductivity*, Academic Press, San Diego (1995).
- [19] Li, L., et al., *Physica C* **470**, 313 (2010).
- [20] Gersten, J., *The physics and chemistry of materials*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (2001).

- [21] Ginzburg, V. y Landau, L., *Eksperim. i Teor. Fiz.* **20**, 1064 (1950).
- [22] Ashcroft, N., Mermin D., *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, Florida (1976).
- [23] Tinkham, M., *Introduction to superconductivity*, 2da. ed., Mc Graw-Hill, Nueva York (1996).
- [24] Alario, M., Vicent, J. L., *Superconductividad*, Eudema Universidad, Madrid (1991).
- [25] Abrikosov, A., *Sov. Phys. JETP*, **5**, 1174 (1957).
- [26] Blundell, S., *Magnetism in condensed matter*, Oxford university press, (2001).
- [27] Barkhausen, H., *Physik Z.*, **20**, 401 (1919).
- [28] Matthias B., Suhl H. and Corenzwit E., *Phys. Rev. Lett.*, **1**, 449 (1958).
- [29] Abrikosov, A. y Gor'kov, L., *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **39**, 1781 (1960).
- [30] Sinha, K, y Kakani, S.I., *Magnetic superconductors. Recent developments*, Nova Science Publisher, inc., Nueva York (1989).
- [31] Gorkov, L. y Rusinov, A., *Sov. Phys. JETP*, **19**, 922 (1964).
- [32] Kakani, S. L., y Upadhyaya, U. N., *J. Low Temp. Phys.*, **70**, 5 (1988).
- [33] Yosida, K., *Theory of magnetism*, Springer (1996)
- [34] Ruderman, M., Kittel, C., *Phys. Rev.* **96** 99 (1954)
- [35] Kasuya, T., *Prog. Theoret. Phys.*, **16** 45 (1956)
- [36] Yosida, K., *Phys. Rev.*, **106**, 893 (1957)
- [37] Ishikawa, M., Fischer, A. L., *Solid State Commun.*, **23**, 37 (1977).
- [38] Hamakar, H. C., et al., *Solid State Commun.*, **31**, 139 (1979).
- [39] Jacarino, V. y Peter, M., *Phys. Rev. Lett.*, **9**, 290 (1962).
- [40] Meul, H. W., et al., *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 497 (1984).
- [41] Maple, M. B., *Physics Today*, **39**, 72 (1986).
- [42] Torikachvili, M. S. y Maple, M. *Solid State Commun.*, **43**, 455 (1982).
- [43] Torikachvili, M., et al., *Superconductivity in d- and f-band Metals*, ed. Buckel and Weber, 217 (1982).
- [44] Steglich, F., *Phys. Rev. Lett.*, **43**, 1892 (1979).
- [45] Kolodziejczyk, A., et. al., *Acta Physica Polonica A*, **111**, 4 (2007).
- [46] Khan, H. R. y Raub, C. J., *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **15** 211 (1985).
- [47] Lorenz, B. and Chu, C., *Nature*, **4**, 516 (2005).

- [48] Fauré, M. and Buzkin, A., *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 187202 (2005).
- [49] Klamut, P., *Supercond. Sci, Technol*, **21** 093001 (2008).
- [50] Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, 8 ed., John Wiley & Sons, Inc., New York (2005).
- [51] Anthony, J., et al., *Handbook of Mineralogy*, Mineral Data Publishing, (2005).
- [52] Lide, D., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84 ed., CRC Press (2003).
- [53] Wang, W., et al., *J. Phys. Chem. B*, **110**, 25702 (2006)
- [54] Bhimarasetti, G. and Sunkara, M., *J. Phys. Chem. B*, **109**, 16219 (2005).
- [55] Sankarawngama, S., et al., *High Pressure Research: An International Journal* **6**, 219 (1991).
- [56] Matthias, B. T., et al., *Phys. Rev. Lett.*, **17**, 640 (1966).
- [57] Feschotte, P., Rosset, J. M., *J. Less-Common met.*, **143**, 31 (1988).
- [58] Vassilev, G. P., Liu X. J., Ishida K., *J. Phase Equil. Diff.*, **26**, 2 (2005).
- [59] Fjellvag, H., Furuseth, S., *J. Less-Common Met*, **128** 177 (1987).
- [60] Dybkov, V.I., Duchenko, O. V., *J. Alloys Compd.*, **234** 295 (1996).
- [61] Lee, M. S., *Chem. Mater*, **11**, 292 (1999)
- [62] Fujimori, Y., et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **69**, 3017 (2000).
- [63] Yoshida, H., et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **239**, 5 (2002).
- [64] Roa, C., y Gopalakrishnan, J., *New directions in solid state chemistry*, 2 ed, Cambridge University Press, Cambridge (1997)..
- [65] Wold, A., Dwight, K., *Solid State Chemistry: synthesis, structure and properties of selected oxides and sulfides*, Chapman and Hall, USA (1993).
- [66] Rietveld, H. M., *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65 (1969).
- [67] McCusker L. B., et al., *J. Appl. Cryst.*, **32**, 36 (1999).
- [68] Young, R. A., y Wiles, D. B., *J. Appl. Cryst.*, **15**, 430 (1982).
- [69] Rodríguez-Carvajal, J., *An introduction to the program Fullprof 2000*, Saclay (2001).
- [70] Rodríguez-Carvajal, J., *Physica B*,, **192**, 55 (1993).
- [71] Van L. and Yelon, J., *Appl. Cryst.*, **17**, 47 (1984).
- [72] Young, R. A., *The Rietveld Method*, International Union of Crystallography Oxford University Press, Nueva York, (1995).

- [73] Brigg, D. , Brady, J., Newton, B. *Scanning electron microscopy and X-Ray microanalysis*, Oxford Link ISIS 300, Oxford (2000).
- [74] <http://www.sdm.buffalo.edu/scic/sem-eds.html>, 30 de marzo de 2010.
- [75] Lai C. C., Lin T. Y., *Chin. J. Phys.*, **28**, 4 (1990).
- [76] Hatscher, S., et al., *Pure Appl. Chem.*, **77** 497 (2005).
- [77] Li L. F., et al., *Physica C*, **470**, 313 (2010).
- [78] Caudillo, R., *Phys. Rev. B*, **74**, 214418 (2006).
- [79] Bedanta S., et al., *Rev. Scient. Instr.*, **76**, 083910 (2005).
- [80] Sesé J., Bartolomé J., Rillo C., *Rev. Scient. Instr.*, **78**, 046101 (2007).
- [81] Fisher A., *J. Chem. Phys.*, **45**, 375 (1966).
- [82] Ruiz, B., *Síntesis, caracterización estructural y estudio de las propiedades electrónicas y magnéticas de nuevos sistemas superconductores LnTmPnO donde Ln=La, Sm, y Gd; Tm= Fe, Ni; Pn=As, Sb y Bi.*, tesis de licenciatura para obtener el grado de Química, Facultad de Química, UNAM (2010).
- [83] Young, H., *University Physics*, 7a ed., Addison Wesley (1992)

APÉNDICE 1

TARJETA PDF DE NiBi ₃ (ICSD 58821)				
Fjellvag, H, Furuset, S., <i>J. Less Comm. Metals</i> , 128 , 177 (1987)				
ÁNGULO	$\alpha = \beta = \gamma$			90°
PARÁMETROS DE RED	a			8.884 Å
	b			4.101 Å
	c			11.485 Å
UNIDADES FÓRMULA	Z			4
VOLUMEN CELDA	V			418.436 Å ³
GRUPO ESPACIAL	P n m a			
POSICIONES ATÓMICAS EQUIVALENTES				
	X	Y	Z	
	x	y	z	
	-x	-y	-z	
	-x+1/2	-y	z+1/2	
	x+1/2	y	-z+1/2	
	x+1/2	-y+1/2	-z+1/2	
	-x+1/2	y+1/2	z+1/2	
	-x	y+1/2	-z	
	x	-y+1/2	z	
POSICIONES ATÓMICAS	X	Y	Z	FACTOR DE OCUPACIÓN
Bi1	0.298	0.25	0.89	0.5
Bi2	0.379	0.25	0.588	0.5
Bi3	0.412	0.25	0.178	0.5
Ni1	0.095	0.25	0.521	0.5

2θ	Intensidad	h	k	l	2θ	Intensidad	h	k	l
12.587	123	1	0	1	51.977	35	2	0	6
15.418	64	0	0	2			5	0	1
18.382	15	1	0	2	52.563	55	4	1	3
19.973	15	2	0	0	53.806	6	1	1	6
21.431	1	2	0	1	53.977	6	5	0	2
23.009	40	0	1	1	54.786	152	2	2	3
25.122	30	1	1	1	54.984	113	0	2	4
25.312	183	1	0	3			3	2	1
		2	0	2	55.306	201	3	1	5
28.548	422	1	1	2	56.029	3	1	2	4
29.623	999	2	1	0	56.877	247	3	2	2
30.650	295	2	1	1			2	1	6
30.808	459	2	0	3	57.007	161	5	1	1
31.124	208	0	0	4			1	0	7
		3	0	1	57.690	13	4	0	5
31.955	817	0	1	3	58.832	256	5	1	2
32.753	8	1	0	4	59.904	6	3	2	3
33.547	341	1	1	3	60.065	120	2	0	7
		2	1	2	60.752	124	0	1	7
34.036	647	3	0	2	61.305	15	5	0	4
37.259	56	2	0	4	61.459	93	1	2	5
37.971	57	2	1	3			4	2	0
38.269	179	3	1	1	61.951	18	3	1	6
38.399	99	3	0	3	62.084	67	4	2	1
39.605	40	1	1	4	62.358	37	4	1	5
40.532	154	1	0	5	62.696	12	6	0	0
		4	0	0	63.275	1	6	0	1
41.373	127	4	0	1	63.820	1	4	2	2
43.502	325	2	1	4	63.993	1	3	2	4
43.661	164	4	0	2	64.180	1	4	0	6
44.131	303	0	2	0	64.363	13	2	2	5
44.362	23	2	0	5	64.631	6	2	1	7
44.509	98	3	1	3	64.923	7	3	0	7
45.209	43	0	1	5			6	0	2
46.075	5	1	2	1	65.847	2	514		
46.460	5	1	1	5			1	0	8
		4	1	0	66.473	101	5	0	5
47.018	4	0	2	2	66.659	63	4	2	3
47.167	7	4	1	1	66.804	7	0	2	6
48.185	2	2	2	0	67.161	1	6	1	0
48.618	47	1	0	6	67.739	49	6	0	3
48.882	2	2	2	0			6	0	3
49.241	58	4	1	2	68.594	32	4	1	6
49.446	28	3	1	4			2	0	8
49.881	33	2	1	5	69.149	1	3	2	5
50.226	1	3	0	5			0	3	1
51.556	45	1	2	3	69.312	4	3	1	7
		2	2	2v			6	1	2

2θ	Intensidad	h	k	l	2θ	Intensidad	h	k	l	
70.067	1	1	3	1	81.860	9	3	2	7	
70.208	2	1	1	8			0	3	5	
70.505	27	2	2	6	82.252	10	3	0	9	
		5	2	1			6	0	6	
70.815	14	5	1	5	82.709	2	1	2	8	
71.423	1	4	0	7	83.285	89	5	2	5	
71.704	22	6	0	4			4	3	1	
		1	3	2	83.508	73	4	1	8	
72.254	55	5	2	2			7	1	3	
72.530	28	5	0	6	84.520	5	6	2	3	
72.794	17	2	3	1	84.930	7	4	3	2	
72.932	15	2	1	8	85.108	13	3	3	4	
73.209	7	3	0	8			1	0	10	
73.503	50	0	3	3	85.307	14	2	2	8	
74.399	23	1	3	3			2	3	5	
		2	3	2	86.252	34	3	1	9	
74.819	10	1	2	7			6	1	6	
		5	2	3	87.207	31	7	1	4	
75.016	5	3	2	6			5	0	6	
75.272	24	7	0	1	87.513	23	4	3	3	
75.389	12	4	2	5	87.804	7	7	0	5	
75.639	15	4	1	7			8	0	0	
75.866	6	6	1	4	88.137	1	6	2	4	
76.480	5	6	0	5	88.241	1	4	0	9	
76.723	13	5	1	6	88.356	1	8	0	1	
76.865	30	7	0	2	88.508	1	1	3	6	6

TARJETA PDF DE Bi (ICSD 64703)

Cucka, P., *Acta Crystallographica*, **15**, 865 (1962)

ÁNGULO	$\alpha = \beta$	90
	γ	120°
PARÁMETROS DE RED	$a = b$	4.546 Å
	c	11.862 Å
UNIDADES FÓRMULA	Z	6
VOLUMEN CELDA	V	212.299 Å ³
GRUPO ESPACIAL	R-3 m	

POSICIONES ATÓMICAS EQUIVALENTES

	X	Y	Z
	x-1/3	y+1/3	z+1/3
	x+1/3	y-1/3	z-1/3
	-x	-y	-z
	-x-1/3	-y+1/3	-z+1/3
	-x+1/3	-y-1/3	-z-1/3
	-y	x-y	z
	-y-1/3	x-y+1/3	z+1/3
	-y+1/3	x-y-1/3	z-1/3
	y	-x+y	-z
	y-1/3	-x+y+1/3	-z+1/3
	y+1/3	-x+y-1/3	-z-1/3
	-x+y	-x	z
	-x+y-1/3	-x+1/3	z+1/3
	-x+y+1/3	-x-1/3	z-1/3
	x-y	x	-z
	x-y-1/3	x+1/3	-z+1/3
	x-y+1/3	x-1/3	-z-1/3
	x-y	-y	-z
	x-y-1/3	-y+1/3	-z+1/3
	x-y+1/3	-y-1/3	-z-1/3
	-x+y	y	z
	-x+y-1/3	y+1/3	z+1/3
	-x+y+1/3	y-1/3	z-1/3
	-x	-x+y	-z
	-x-1/3	-x+y+1/3	-z+1/3
	-x+1/3	-x+y-1/3	-z-1/3
	x	x-y	z
	x-1/3	x-y+1/3	z+1/3
	x+1/3	x-y-1/3	z-1/3
	y	x	-z
	y-1/3	x+1/3	-z+1/3
	y+1/3	x-1/3	-z-1/3
	-y	-x	z
	-y-1/3	-x+1/3	z+1/3
	-y+1/3	-x-1/3	z-1/3

POSICIONES ATÓMICAS	X	Y	Z	FACTOR DE OCUPACIÓN
Bi1	0	0	0.2338	0

2θ	Intensidad	h	k	l
22.468	12.6	0	0	3
23.791	3.8	1	0	1
27.162	159.0	0	1	2
37.954	54.5	1	0	4
39.613	64.0	1	1	0
44.553	16.6	0	1	5
45.864	7.3	0	0	6
46.016	11.9	1	1	3
48.694	33.7	2	0	2
56.022	18.2	0	2	4
59.324	12.4	1	0	7
61.121	6.7	2	0	5
62.177	18.3	1	1	6
62.887	0.6	2	1	1
64.504	29.8	1	2	2
67.439	3.8	0	1	8
70.777	18.6	2	1	4
71.529	3.3	0	0	9
71.874	11.8	3	0	0
73.707	6.7	0	2	7
75.325	7.4	1	2	5
76.397	1.4	0	3	3
81.139	2.3	2	0	8
84.998	13.1	1	1	9
85.327	7.8	2	2	0
85.409	0.6	1	0	10
87.082	9.2	2	1	7
89.572	3.7	0	3	6
89.682	2.0	2	2	3

TARJETA PDF DE NiBi (ICSD 107493)

Ruck, M., *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, **625**, 2050 (1999)

ÁNGULO	$\alpha = \beta = \gamma$			90°
PARÁMETROS DE RED	a			14.124 Å
	b			8.1621 Å
	c			21.429 Å
UNIDADES FÓRMULA	Z			64
VOLUMEN CELDA	V			2470.37 Å ³
GRUPO ESPACIAL	F 2/m			
POSICIONES ATÓMICAS EQUIVALENTES				
	X	Y	Z	
	x	y	z	
	x	y+1/2	z+1/2	
	x+1/2	y	z+1/2	
	x+1/2	y+1/2	z	
	-x	-y	-z	
	-x	-y+1/2	-z+1/2	
	-x+1/2	-y	-z+1/2	
	-x+1/2	-y+1/2	-z	
	-x	y	-z	
	-x	y+1/2	-z+1/2	
	-x+1/2	y	-z+1/2	
	-x+1/2	y+1/2	-z	
	x	-y	z	
	x	-y+1/2	z+1/2	
	x+1/2	-y	z+1/2	
	x+1/2	-y+1/2	z	
POSICIONES ATÓMICAS	X	Y	Z	FACTOR DE OCUPACIÓN
Bi1	0.4246	0.2258	0.0624	1
Bi2	0.1502	0.5	0.063	0.5
Bi3	0.1673	0	0.0633	0.5
Bi4	0.0788	0.2599	0.1873	1
Bi5	0.3411	0	0.1881	0.5
Bi6	0.3343	0.5	0.1887	0.5
Ni1	0	0	0	0.25
Ni2	0.25	0.25	0	0.5
Ni3	0.9981	0	0.1236	0.5
Ni4	0.2505	0.2546	0.125	1
Ni5	0.0025	0	0.2479	0.5
Ni6	0.25	0.2442	0.25	0.5
Ni7	0.3333	0.5	0.0619	0.5
Ni8	0.1666	0	0.1857	0.5

2θ	Intensidad	h	k	l	2θ	Intensidad	h	k	l
12.546	0.1	2	0	0	44.097	0.2	3	1	9
13.203	0.5	-1	1	1	44.45	11.1	0	4	0
17.662	0.2	-1	1	3	44.476	22.1	6	2	0
20.843	0.1	2	0	4	45.061	0.1	-5	1	7
25.233	5.1	2	2	0	45.073	0.1	-1	3	7
25.246	2.5	4	0	0	45.088	0.1	1	3	7
30.319	11.7	-4	0	4	45.134	0.1	5	1	7
30.319	25.8	-2	2	4	46.596	0.1	5	3	1
30.342	23.4	2	2	4	46.6	0.1	-7	1	1
30.366	12.8	4	0	4	48.123	0.1	-4	2	8
31.867	0.2	-1	1	7	48.187	0.2	4	2	8
31.887	0.1	1	1	7	48.805	0.1	-3	3	7
33.47	10.8	0	0	8	48.846	0.1	3	3	7
33.597	1.5	4	2	0	51.441	0.1	-1	3	9
33.85	1	-1	3	1	51.508	0.1	5	1	9
33.853	0.6	1	3	1	51.693	0.1	-6	0	8
33.866	0.7	-5	1	1	51.784	0.1	6	0	8
33.879	1	5	1	1	51.805	0.8	4	4	0
34.666	0.1	4	2	2	51.835	0.4	8	0	0
35.855	0.1	-2	0	8	54.754	4.2	-4	4	4
35.896	0.1	2	0	8	54.769	2.2	-8	0	4
35.924	0.2	-1	3	3	54.783	4.6	4	4	4
35.929	0.1	-5	1	3	54.826	2	8	0	4
35.932	0.1	1	3	3	56.747	4.5	-6	2	8
35.967	0.2	5	1	3	56.768	4.5	0	4	8
36.708	0.2	-3	1	7	56.832	4.5	6	2	8
36.76	0.2	3	1	7	56.88	0.2	8	2	0
37.656	0.5	-4	2	4	57.02	0.1	-1	5	1
37.695	0.3	4	2	4	57.021	0.1	1	5	1
39.206	0.1	-6	0	2	57.042	0.1	-7	3	1
39.788	0.2	-5	1	5	57.055	0.1	7	3	1
39.793	0.2	-1	3	5	57.86	2.2	-4	0	12
39.805	0.2	1	3	5	57.874	4.1	-2	2	12
39.846	0.2	5	1	5	57.916	4.4	2	2	12
39.97	0.1	-1	1	9	57.944	2	4	0	12
39.99	0.2	1	1	9	59.646	0.1	-8	2	4
40.303	0.4	0	2	8	61.578	0.1	-3	5	3
40.349	0.5	-3	3	3	61.593	0.1	3	5	3
40.37	0.6	3	3	3	61.603	0.1	-9	1	3
41.932	0.4	-6	0	4	61.648	0.2	9	1	3
41.985	0.5	6	0	4	61.821	0.1	-3	3	11
42.348	4.6	-4	0	8	61.877	0.2	3	3	11
42.357	9.4	-2	2	8	62.584	0.1	-4	2	12
42.392	9.2	2	2	8	62.664	0.1	4	2	12
42.418	4.7	4	0	8	62.755	0.2	-6	4	4
43.885	0.5	-3	3	5	62.795	0.3	6	4	4
43.917	0.2	3	3	5	63.069	1.3	-8	0	8
44.04	0.2	-3	1	9	63.069	2.6	-4	4	8
					63.122	2.7	4	4	8

2θ	Intensidad	h	k	l	2θ	Intensidad	h	k	l
63.175	1.3	8	0	8	75.09	0.1	-11	1	1
64.241	0.1	-3	5	5	75.107	0.1	11	1	1
64.256	0.1	-9	1	5	75.472	0.1	-5	1	15
64.266	0.1	3	5	5	75.506	0.1	-1	3	15
64.33	0.1	9	1	5	75.529	0.1	1	3	15
65.153	0.2	-7	3	7	75.587	0.1	5	1	15
65.162	0.2	-1	5	7	75.756	0.8	-8	0	12
65.173	0.2	1	5	7	75.768	1.8	-4	4	12
65.233	0.2	7	3	7	75.842	1.7	4	4	12
65.613	0.1	-6	0	12	75.903	0.9	8	0	12
65.73	0.1	6	0	12	75.996	0.2	-4	0	16
66.234	0.3	10	0	0	76.014	0.3	-2	2	16
66.351	0.3	-5	5	1	76.063	0.3	2	2	16
66.359	0.4	5	5	1	76.093	0.2	4	0	16
67.58	0.3	-8	2	8	76.219	0.1	-10	0	8
67.634	0.1	-5	5	3	76.341	0.1	10	0	8
67.658	0.2	5	5	3	76.742	0.1	-9	3	7
67.683	0.3	8	2	8	76.838	0.1	9	3	7
68.136	0.1	-9	1	7	78.793	0.1	-5	5	9
68.165	0.1	3	5	7	78.861	0.1	5	5	9
68.773	0.2	-10	0	4	79.027	0.1	0	6	8
68.836	0.1	10	0	4	79.276	0.1	-3	5	11
69.639	0.1	-3	3	13	79.411	0.1	9	1	11
69.701	0.1	3	3	13	80.186	0.1	-4	2	16
70.172	0.2	-5	5	5	80.282	0.1	4	2	16
70.211	0.1	5	5	5	80.399	1.2	-8	4	8
70.278	0.1	-7	3	9	80.405	1.1	-10	2	8
70.295	0.1	-1	5	9	80.405	1.2	-2	6	8
70.31	0.2	1	5	9	80.429	1.2	2	6	8
70.325	3.1	0	0	16	80.495	1.1	8	4	8
70.377	0.2	7	3	9	80.525	1.1	10	2	8
70.505	0.1	-6	4	8	81.567	0.1	-9	3	9
70.58	0.1	6	4	8	81.688	0.1	9	3	9
70.592	0.3	2	6	0	81.879	3.1	6	6	0
70.623	0.3	8	4	0	81.933	1.5	12	0	0
70.642	0.2	10	2	0	82.311	0.1	-11	1	7
73.086	1.8	-2	6	4	82.718	0.1	-6	4	12
73.098	1.7	2	6	4	82.825	0.1	6	4	12
73.098	1.8	-8	4	4	83.289	0.3	10	4	0
73.11	1.7	-10	2	4	83.388	0.2	-1	7	1
73.147	1.7	8	4	4	83.39	0.1	1	7	1
73.163	0.1	-3	5	9	83.44	0.2	-11	3	1
73.172	1.8	10	2	4	83.457	0.2	11	3	1
73.91	0.1	-5	5	7	84.535	0.1	-4	6	8
73.964	0.1	5	5	7	84.581	0.1	-1	7	3
74.891	0.2	4	6	0	84.582	0.1	4	6	8
75.056	0.1	-7	5	1	84.667	0.1	11	3	3
75.067	0.1	7	5	1	84.788	0.1	-5	5	11
					84.87	0.1	5	5	11

2θ	Intensidad	h	k	l
85.154	0.1	-1	3	17
85.242	0.1	5	1	17
85.646	0.1	-10	4	4
85.705	0.1	10	4	4
86.435	0.1	-9	1	13
86.458	0.1	-3	5	13
86.516	0.1	3	5	13
86.609	0.1	9	1	13
86.969	0.1	1	7	5
86.984	0.1	-11	3	5
87.049	3.2	-6	2	16
87.103	3.3	0	4	16
87.192	3.2	6	2	16
87.32	0.2	-3	7	3
87.334	0.2	3	7	3
87.342	0.2	-9	5	3
87.382	0.2	9	5	3
88.198	0.1	-10	0	12
88.376	0.1	10	0	12
88.398	0.3	-12	2	4
88.469	0.4	12	2	4
89.692	0.2	-3	7	5
89.705	0.2	-9	5	5
89.714	0.1	3	7	5
89.772	0.1	9	5	5

APÉNDICE 2

RESULTADOS DEL REFINAMIENTO DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA POR EL MÉTODO DE RIETVELD

FASE BISMUTO

	MUESTRA	MUESTRA	MUESTRA	VALORES
	1	2	3	REPORTADOS
PARÁMETROS DE RED				
a = b	Å 4.546	4.546(1)	4.545(3)	4.546
c	Å 11.861(5)	11.86(1)	11.85(1)	11.86
POSICIONES ATÓMICAS				
X	0	0	0	0
Y	0	0	0	0
Z	0.23(4)	0.23(1)	0.23(1)	0.234

FASE NiBi

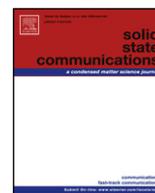
	MUESTRA	MUESTRA	MUESTRA	VALORES
	1	2	3	REPORTADOS
PARÁMETROS DE RED				
a	Å 14.097(8)	14.45(9)	14.07(3)	14.124
b	Å 8.146(5)	8.03(5)	8.15(4)	8.16
c	Å 21.404(8)	21.5(1)	21.43(6)	21.43

APÉNDICE 3

ARTÍCULO

De los resultados obtenidos en la presente tesis, se publicó el 25 de febrero de 2011 el artículo titulado “Possible coexistence of superconductivity and magnetism in intermetallic $NiBi_3$ ” en la revista Solid State Communications.

En este apéndice se muestra el artículo completo.



Possible coexistence of superconductivity and magnetism in intermetallic NiBi₃

Esmeralda Lizet Martinez Piñeiro^a, Brenda Lizette Ruiz Herrera^a, Roberto Escudero^{a,*}, Lauro Bucio^b

^a Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, A. Postal 70-360, México, D.F. 04510, Mexico

^b Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F. 04510, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 November 2010

Received in revised form

5 January 2011

Accepted 7 January 2011

by P. Chaddah

Available online 14 January 2011

Keywords:

A. Intermetallic alloys

D. Superconductivity

D. Ferromagnetism

ABSTRACT

NiBi₃ polycrystals were synthesized via a solid state method. X-ray diffraction analysis shows that the main phase present in the sample corresponds to NiBi₃ in a weight fraction of 96.82 % according to the refinement of the crystalline structure. SEM - EDS and XPS analysis reveal a homogeneous composition of NiBi₃, without Ni traces. The powder superconducting samples were studied by performing magnetic measurements. The superconducting transition temperature and critical magnetic fields were determined as $T_C = 4.05$ K, $H_{C1} = 110$ Oe and $H_{C2} = 3,620$ Oe. The superconducting parameters were $\xi_{GL} = 301.5$ Å, $\lambda_{GL} = 1549$ Å, and $\kappa = 5.136$. Isothermal measurements below the transition temperature show an anomalous behavior. Above the superconducting transition the compound presents ferromagnetic characteristics up to 750 K, well above the Ni Curie temperature.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The coexistence of superconductivity and magnetism is a phenomenon of great interest in the scientific community. In 1957, Ginzburg [1] considered that the coexistence could exist if the critical field were longer than the induction created by the magnetization. Two years before the antagonistic nature of superconductivity and magnetism was confirmed when Matthias' experiments [2] showed that the superconductivity in lanthanum was destroyed by a small concentration of magnetic impurities. This was explained as in conventional *s*-wave superconductors, local magnetic moments break up spin singlet Cooper pairs and hence strongly suppress superconductivity, an effect known as magnetic pair-breaking. Because of the pair-breaking effect, in most superconductors the presence of only a 1% level of magnetic impurity can result in the almost complete destruction of the superconducting behavior.

The discovery of rare earth ternary and actinide compounds was the first opportunity to study the interaction between the magnetic moments of *f*-electrons and superconducting electrons in a very high density of local moments [3–5]. These compounds presented new exotic phenomena associated with the long-range order of local magnetic moments, such as reentrant superconductivity [6], coexistence of superconductivity and ferro-antiferromagnetism [7], magnetic field inducing superconductivity [8] and heavy fermion superconductivity [9].

NiBi₃ is an intermetallic alloy with an orthorhombic structure, CaLiSi₂-type and space group Pnma [10,11]. In this structure, bismuth atoms form an octahedral array, while nickel atoms form part of linear chains. NiBi₃ is a superconducting material with a critical temperature about 4.05 K [12], and is the object of study of this research.

Some initial studies have been done on the superconducting properties of NiBi₃. For instance Fujimori, et al. [13] have presented a study related to the superconducting and normal properties; they studied the resistivity, heat capacity, upper critical magnetic field, in polycrystals and needle-like single crystals.

Among the electronic characteristics of this intermetallic alloy is that it presents a large phonon resistivity due to predominant coupling of electrons by bismuth vibrations via the Ni vibrations. In this study we are mainly concerned with the magnetic-superconducting interacting effects, as we will discuss in the rest of the paper.

2. Experimental details

Several samples were studied. The preparation method for the most pure obtained sample was the following: the NiBi₃ composition was prepared by a solid state method using Bi pieces (Aldrich 99.999%) and Ni powder (Strem Chemicals 99.9%) in evacuated quartz tubes. The samples were melted in a resistance furnace at 1000 °C for seven days. The characterization was made by X-ray powder diffraction (XRD) (Bruker AXS D8 Advance) using Cu K α radiation, scanning electron microscopy (SEM-EDS) (Leica-Cambridge), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) (Microtech Multilab ESCA2000) using Al K α radiation 1453.6 eV.

* Corresponding author. Tel.: +52 55 5622 4625.

E-mail address: escu@servidor.unam.mx (R. Escudero).

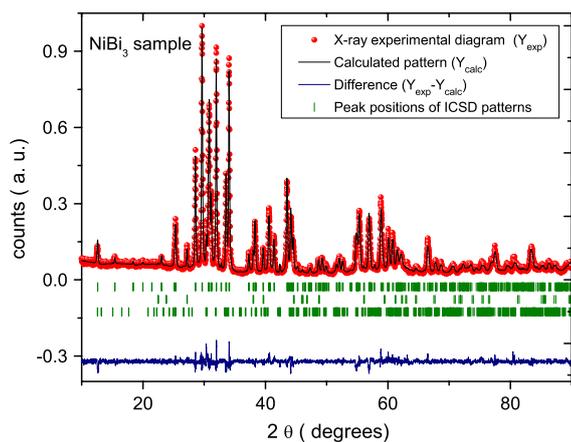


Fig. 1. (Color online) Rietveld refinement of NiBi₃ sample. Dots are the experimental data, the continuous line superposed on the dots is the calculated pattern. At the bottom of the diagram, the difference between the experimental and calculated points is shown. Vertical marks are displayed in three rows corresponding from top to bottom to the Bragg positions for the phase NiBi₃, Bi, and NiBi respectively.

The XPS spectra were obtained in the constant pass energy mode (CAE) $E_0 = 50$ and 20 eV for survey and high resolution respectively. The sample was etched for 20 min with Ar⁺ at 3.5 kV during 20 min at 0.12 $\mu\text{A mm}^{-2}$. The peak binding energy (BE) positions were referenced to Au 4f_{7/2} at 84.00 eV and Ag 3d_{5/2} at 367.30 eV having a FWHM of 1.02 eV. Magnetization measurements and determination of the superconducting properties were performed using a Quantum Design (QD) superconducting quantum interference device (SQUID) MPMS system. We determined the transition temperature with magnetization versus temperature $M(T)$ measurements with a small magnetic field about 10 Oe. Two normal distinct measuring modes were used, zero field cooling (ZFC) and field cooling (FC). Critical magnetic fields were determined by performing isothermal measurements $M(H)$ at different temperatures, from 2 to 4 K. We also performed isothermal measurements at different magnetic intensities at higher temperatures to observe possible magnetic behavior above the transition temperature and at much higher temperatures. In order to determine the Curie temperature and to discard the possibility of Ni as an impurity in the compound, we performed studies to observe in the isothermal curves, $M-H$, the existence of hysteresis, thus the coercive field at different temperatures, and well above the Ni and NiBi Curie temperatures using a Quantum Design oven installed in the MPMS.

3. Results and discussion

3.1. Structural characterization

The structural characterization determined by powder XRD and Rietveld refinement are shown in Fig. 1. The polycrystalline phases were identified by comparison with X-ray patterns in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) 2010. All the peaks correspond to the NiBi₃ phase (ICSD 58821), except the weak peaks related to impurities of Bi (ICSD 64703) and NiBi (ICSD 107493), in a proportion less than 1% and 2% respectively. According to the results of the refinement, no Ni impurities were detected.

Refinement of the crystalline structure was performed using a Rietveld Fullprof program. Table 1 contains the NiBi₃ structural parameters, corresponding to the orthorhombic space group Pnma (62). In Fig. 2 is shown the crystalline structure.

Yoshida et al. [16] reported magnetic properties of NiBi. Unlike their samples with important amounts of nickel impurities, our NiBi₃ samples are completely free of nickel, according to the X-ray

Table 1

Crystallographic data for NiBi₃ obtained by Rietveld refinement starting with the structural parameters reported by Fjellvag and Furuseth [15] with symmetry described by the orthorhombic space group Pnma. The standard deviations are written between parentheses.

Rp (%)	Rwp (%)	Re (%)	χ^2 [14]
14.0	15.3	11.1	1.886
Parameters (Å)	$a = 8.879(1)$	$b = 4.0998(7)$	$c = 11.483(2)$
Volume (Å ³)	417.7(2)		
Site	x	y	z
Bi 1	0.298(3)	0.25	0.890(2)
Bi 2	0.382(4)	0.25	0.594(2)
Bi 3	0.409(3)	0.25	0.180(2)
Ni 1	0.09(1)	0.25	0.520(6)

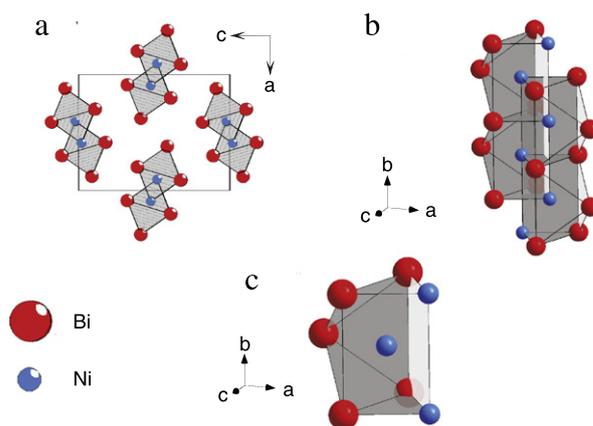


Fig. 2. (Color online) NiBi₃ crystalline structure. (A) Unit cell; (B) Rods of prisms oriented along the b axis; (C) Ni atoms with capped trigonal prismatic coordination and strong bonds Ni-Bi and Ni-Ni.

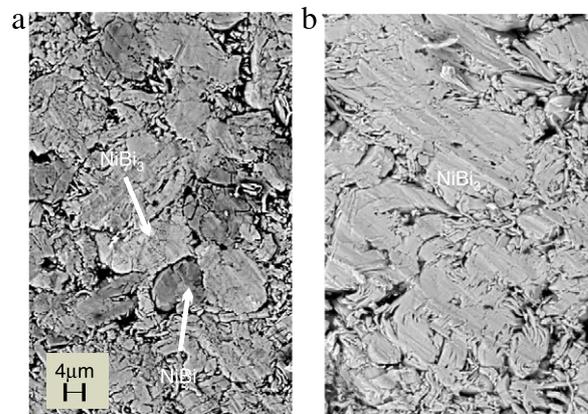


Fig. 3. SEM Images of NiBi₃. (a) NiBi₃ after heating at 1000 °C during 3 days, (b) and during 7 days.

diffraction analysis, refinement, and XPS studies as we will show below.

Fig. 3 shows SEM-EDS images of NiBi₃. A comparison between two of our samples (a, b) with different reaction times; with three and seven days at 1000 °C are presented, respectively. Sample a shows the presence of two phases, NiBi and NiBi₃, differentiated by the color and borders clearly defined. Sample b shows a homogeneous composition of NiBi₃. Impurities of NiBi and Bi were not detected by EDS.

In order to discard nickel impurities, XPS analysis was performed in our samples. Fig. 4(a) shows the survey spectra for NiBi₃. It was observed that all peaks correspond to Ni and Bi, and no trace of other elements was found. Fig. 4(b) shows the XPS spectra at low binding energies for the NiBi₃ sample and its

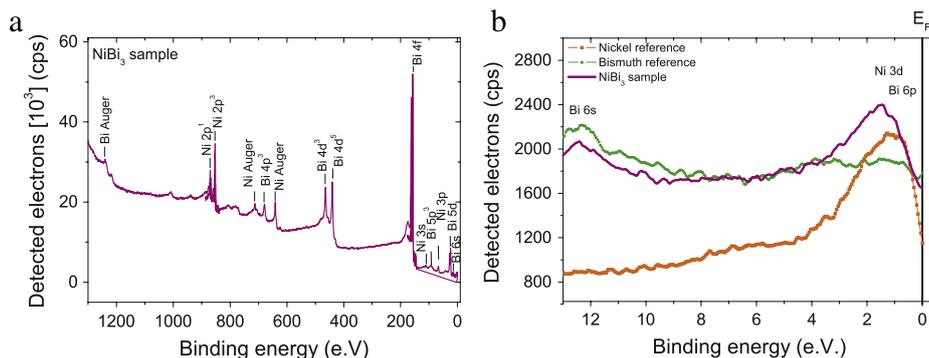


Fig. 4. (Color online) XPS analysis of NiBi₃. (a) XPS survey spectra for NiBi₃. (b) XPS valence band spectra for Ni, Bi, and NiBi₃. This XPS analysis shows that the compound is a phase without Ni impurities.

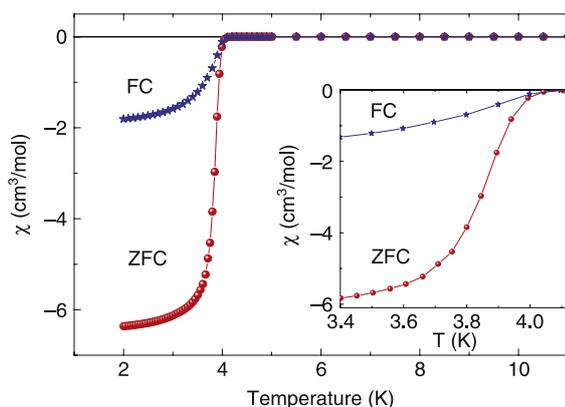


Fig. 5. (Color online) Shielding and Meissner fractions measured at 10 Oe. The inset displays the measurements close to the transition temperature. The onset of the transition is about 4.05 K.

comparison with bismuth and nickel metal references. The analysis of the sample in the valence region shows that the 3d peak of nickel spectrum displays an increasing width and movement to higher energies with respect to nickel metal. This effect is attributed to changes in the environment of the nickel atoms when forming part of the alloy, confirming that nickel atoms are part of the NiBi₃ compound and not an impurity.

3.2. Superconductivity

Magnetization measurements $M(T)$ performed in ZFC and FC modes were performed in order to determine the amount of superconducting fraction. The Meissner fraction of NiBi₃ sample was determined to be about 54.1% and was calculated a 2 K related to the maximum value $-4\pi\chi = -4\pi\rho M/mB$, where ρ is the density of the material equal to 10.884 g/cm³, M is the magnetization in emu, m is the mass in g, and B is the applied magnetic field [17]. The superconducting transition temperature T_C was 4.05 K and is defined as the point in which there is a drop in the susceptibility in the FC measurement. These results are shown in the Fig. 5.

3.3. Magnetic measurements

Magnetization measurements as a function of applied magnetic field $M(H)$, were used to calculate the superconducting parameters. The critical magnetic fields $H_{C1}(0)$ and $H_{C2}(0)$ were calculated from the experimental data and a linear fit using the expression $H_{Ci}(0) = -0.693T_C (dH_{Ci}(T)/dT)|_{T=T_C}$ near T_C , where

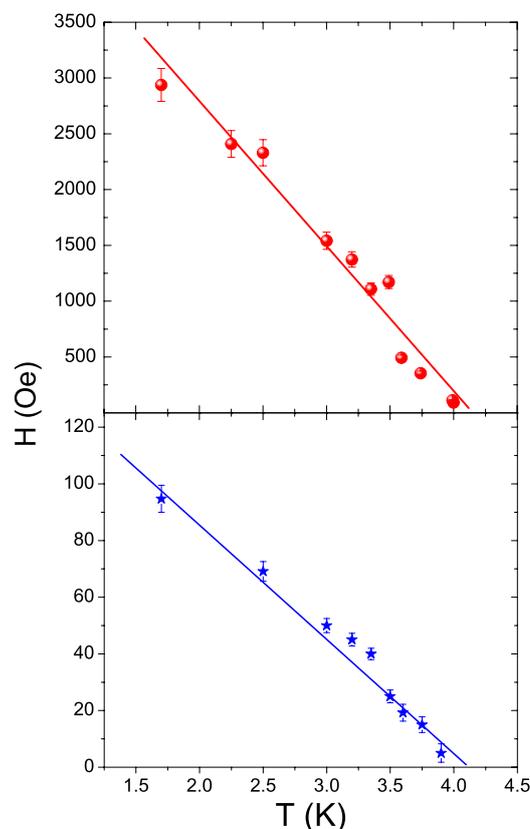


Fig. 6. (Color online) Critical fields H_{C1} and H_{C2} as function of temperature. Critical fields were measured using isothermal magnetic curves, data were fit with the expressions mentioned in the main text.

$dH_{Ci}(T)/dT|_{T=T_C}$ corresponds to the slope of the linear fit [18]. Fig. 6 shows the critical magnetic fields.

The Ginzburg–Landau (GL) parameters; coherence length ξ_{GL} , penetration length λ_{GL} , κ , and the thermodynamical critical field $H_C(0)$, were estimated with the equations: $H_{C2}(0) = \phi_0/2\pi\xi_{GL}^2$, $H_{C2}(0)/H_{C1}(0) = 2\kappa^2/\ln\kappa$, $\kappa = \lambda_{GL}/\xi_{GL}$, and $H_C(0) = \phi_0/(2\sqrt{2}\pi\xi_{GL}\lambda_{GL})$ where ϕ_0 is the quantum flux. Also we may use $H_{C1}H_{C2} = H_C \ln\kappa$. The superconducting parameters are presented in Table 2 and are similar to the obtained by Fujimori, et al. [13].

3.4. Magnetic measurements below and above T_C

As was mentioned before different magnetic measurements were performed to have a better insight about the electronic properties of this alloy. Below the transition temperature $M(H)$

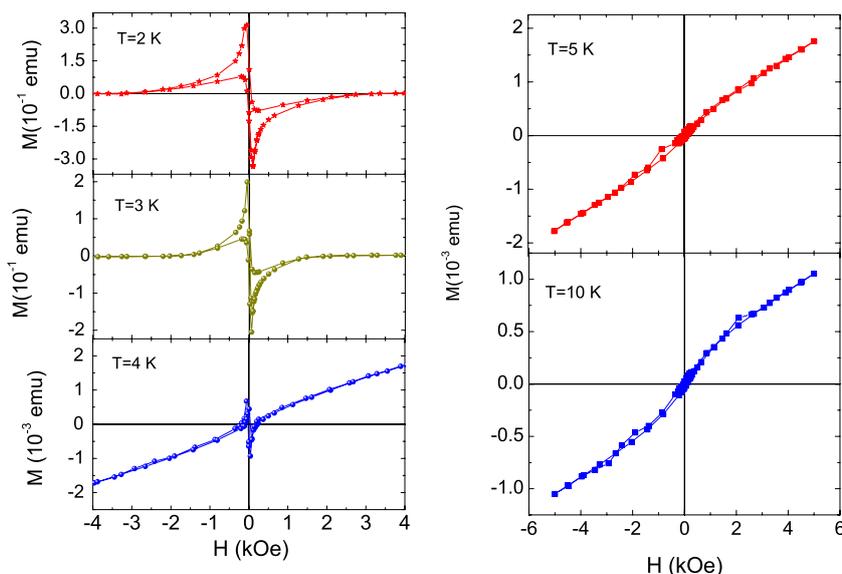


Fig. 7. (Color online) Isothermal magnetic measurements $M-H$ in the superconducting region of NiBi_3 , note the anomalous characteristics of the data, which is the effect of ferromagnetism in the sample.

Table 2
Superconducting parameters of NiBi_3 compound.

Property	Value
T_C	4.05 ± 0.1 K
$dH_{C1}(T)/dT _{T=T_C}$	40 ± 3 Oe/K
$dH_{C2}(T)/dT _{T=T_C}$	1290 ± 80 Oe/K
$H_{C1}(0)$	110 ± 8 Oe
$H_{C2}(0)$	3620 ± 300 Oe
ξ_{GL}	302 ± 10 Å
λ_{GL}	1549 ± 100 Å
κ	5.1 ± 0.2
$H_C(0)$	490 ± 30 Oe

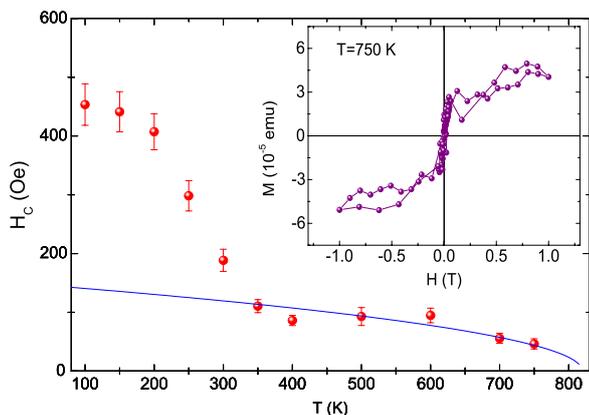


Fig. 8. (Color online) Coercive field extracted from $M-H$ measurements from 100 to 750 K. Clearly a ferromagnetic behavior is observed, and also the coercive field. Accordingly the ferromagnetic transition is above 800 K, and consequently the only magnetic contribution is of NiBi_3 . The inset shows the isothermal measurements at 750 K. At that temperature the ferromagnetic characteristic is still clearly observed at low fields.

measurements were used to determinate the critical fields in the usual manner; thus fitting a straight line to the $M(H)$ curve at different temperatures. Below T_C at the temperatures of 2, 3, and 4 K, Fig. 7 displays the competition between the diamagnetic characteristic of the superconducting state and the ferromagnetism of the compound. At low field $M(H)$ curves looks normal, so H_{C1} can be determined. However as soon as the maximum diamagnetism is reached, a fast decrease of the diamagnetic contribution, $-M$

is observed. This decreasing characteristic changes more rapidly than in normal superconductors (where the magnetism is absent). This anomalous behavior is the indication of two competing processes: superconductivity and ferromagnetism. At high temperature above the transition temperature, where the diamagnetic characteristic disappears, $M(H)$ shows a typically ferromagnetic characteristic; thus a tendency to saturation of the magnetization at high fields and a coercive field, h_c , at the central part of the curve.

$M(H)$ measurements were performed in order to determinate the coercive field h_c . We used a medium field model above the superconducting temperature given by: $h_c(T) = h_c(0)[1 - (T/\tau_c)^{1/2}]$, in this equation τ_c is the Curie temperature. In Fig. 8 we present the variations of h_c up to 750 K. The fitting line is the result of the above equation for h_c . At this high temperature we observed in the inset the $M(H)$ data obtained at 750 K. This last measurement is above the Curie temperature of Ni 355 °C (or 627 K [19]). The measurement performed at 750 K clearly indicates that NiBi_3 is the only magnetic contributing material. In the Yoshida's studies they observed that NiBi is magnetic at a maximum about 640 K. Our measurements show that at 750 K the coercive field is small and about 70 Oe.

4. Conclusions

We found that NiBi_3 is a type II superconducting material in which ferromagnetism and superconductivity coexist and present an interesting interplay. This is the first time that such a coexistence is demonstrated in a clear experimental manner. The ferromagnetic transition is persistent at very high temperatures about 750 K, well above the Curie temperature of Ni metal and the NiBi compound.

Acknowledgements

We thank F. Silvar for Helium provisions, Lazaro Huerta for the XPS measurements, Francisco M. Ascencio for his collaboration in the sample preparation.

References

- [1] V.L. Ginzburg, *Sov. Phys., JETP* 4 (1957) 153.
- [2] B. Matthias, H. Suhl, E. Corenzwit, *Phys. Rev. Lett.* 1 (1958) 449.
- [3] S.L. Kakani, U.N. Upadhyaya, *J. Low Temp. Phys.* 70 (1988) 5.
- [4] K Sinha, S.I. Kakani, *Magnetic superconductors. Recent developments*, Nova Science Publisher, inc., New York, 1989.
- [5] H.R. Khan, C.J. Raub, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 15 (1985) 211.
- [6] M. Ishikawa, A.L. Fischer, *Solid State Commun.* 23 (1977) 37.
- [7] H.C. Hamakar, et al., *Solid State Commun.* 31 (1979) 139.
- [8] M.B. Maple, *Physics Today* 39 (1986) 72.
- [9] F. Steglich, et al., *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1892.
- [10] G.P. Vassilev, X.J. Liu, K. Ishida, *J. Phase Equil. Diff.* 26 (2005) 161.
- [11] S. Park, K. Kang, W. Hana, T. Vogt, *J. Alloys Compd.* 400 (2005) 88.
- [12] N.E. Alekseevskii, N.B. Brandt, T.I. Kostina, *Bull. Acad. Sci. URSS. 16* (1952) 233; *J. Exp. Theor. Phys.* 21 (1951) 951.
- [13] Y Fujimori, Kan Sh-i, B Shinozaki, T. Kawaguti, *J. Phys. Soc. Japan* 69 (2000) 3017 and references there in.
- [14] R.A. Young, *The Rietveld Method*, International Union of Crystallography, Oxford University Press, New York, 1993.
- [15] H Fjellvag, S Furuseh, *J. Less-Comm. Met.* 128 (1987) 177.
- [16] H. Yoshida, et al., *Magn. Mater* 239 (2002) 5.
- [17] C.C. Lai, T.Y. Lin, *Chin. J. Phys.* 28 (1990) 4.
- [18] L.F. Li, et al., *Physica C* 470 (2010) 313.
- [19] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1993.