

00582
9



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

SINTESIS, CARACTERIZACION Y
PROPIEDADES ELECTRONICAS EN
SISTEMAS INTERMETALICOS
(BOROCARBUROS-FERMIONES PESADOS)

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

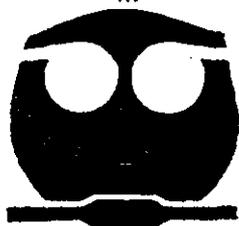
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

(F I S I C O Q U I M I C A)

P R E S E N T A :

ALEJANDRO CESAR DURAN HERNANDEZ

SUPERVISOR: DR. ROBERTO ESCUDERO DERAT



MEXICO, D.F.

2002



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional. |

NOMBRE: Alexandro César Durán
Hacienda de L

FECHA: 30-AGOSTO-2002

FIRMA: Alexandro César Durán
2/11/03

Con amor y consubstancial gratitud, dedico este libro a mis cuatro ángeles personales, sin cuya ayuda jamás habría sobrevivido a las épocas adversas y oscuras de mi vida: A mi padre y mi madre que son el pivote de la unión y la fortaleza familiar, a mi mujer, por su gran apoyo y mi veta inagotable de optimismo, a mi PAPO que se ha convertido en un especial tesoro familiar.

AGRADECIMIENTOS.

Quiero agradecer a toda mi familia por su gran apoyo, ellos son: mis padres; A. Durán V y Juana Ma. Hernández S ; mis hermanos: Ramona Dora, Alma Rosa, Irma Alejandra y Hugo Alejandro; a mis dos tesoros; Alicia Ma Covarrubias y a mi PAPO Alejandro Durán C.

A la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México donde culminé mis estudios de doctorado

A las siguientes instituciones que me brindaron el apoyo económico a lo largo de estos años: Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), proyecto G-0017-CONACyT y al Instituto de investigación en materiales (IIM-UNAM) a través del programa de apoyos para terminar esta tesis doctoral.

Al Departamento de Estado Sólido y Criogenia del Instituto de Investigación en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México (IIM-UNAM), por todas las facilidades otorgadas para llevar con éxito este trabajo de investigación.

Quiero agradecer de manera muy especial la Dr. Roberto Escudero Derat por la dirección, revisión con especial cuidado de esta tesis y por todo el apoyo que me brindo para la realización de este trabajo de investigación

Al jurado integrado por: Dr Rubén Barrera Pérez, Dr Gustavo Tavizón Alvarado, Dr. Carlos Amador Bedolla, Dr. Francisco Morales Leal, Dr Emilio Orgaz Baqué, Dr Silvain Bernès Fouriot y al Dr Pablo de la Mora y Palomar

Al Dr Silvain Bernès, Dr. José Guzmán, Dr Francisco Morales, Dr. Doroteo Mendoza, Dr E. Muñoz, técnico Fernando Silvar, por sus sugerencias y desinteresada ayuda en la caracterización por difracción de rayos-x, microscopía electrónica de barrido, suministro de helio líquido, medidas de resistencia eléctrica y magnetización

A los camaradas; Mi compadre R Escamilla, Richard Falconi, Inés Rosales, Rodolfo Aguirre, Mario Uribe, el Quizú, Alma Rosa, Huitzilín, Jesús Fernández, Verdín, Benito, Rafael Basurto, Sigfredo, Robert, Angel y a otros que seguramente he omitido A todos ellos que de alguna manera contribuyeron al éxito de este libro.

CONTENIDO.

RESUMEN.		i
SUMMARY		ii
Introducción		1
1. Superconductores magnéticos con electrones <i>f</i>		10
1.1 Introducción		10
1.2 Interacción entre superconductividad y magnetismo		12
1.3 Compuestos ternarios basados en tierras raras (RE), del tipo $REMo_6S_8$ y $RERh_4B_4$		15
1.3.1 Superconductores antiferromagnéticos		18
1.3.2 Superconductores ferromagnéticos		22
1.4 Fermiones pesados: aspectos fundamentales y materiales		24
1.4.1 Nociones básicas y origen de los fermiones pesados		25
1.5 Superconductividad y magnetismo en borocarburos intermetálicos cuaternarios, $RENi_2B_2C$		29
1.5.1 Consideraciones estructurales		30
1.5.2 Magnetismo y superconductividad en $RENi_2B_2C$		33
1.5.2(a) Interacción de intercambio RKKY		34
1.5.2(b) Estructura magnética en $(Ho, Dy, Pr)Ni_2B_2C$		38
1.5.2(c) Estructura magnética en $(Er, Tb)Ni_2B_2C$		43
1.5.2(d) Estructura magnética en $TmNi_2B_2C$		45
1.5.2(e) $CeNi_2B_2C$ e $YbNi_2B_2C$		47
1.6 Referencias		49

2.	Metalurgia de borocarburos intermetálicos.	54
2.1.	Introducción	54
2.2	Materiales y métodos	55
2.3	Aspectos metalúrgicos de los borocarburos intermetálicos	57
2.3.1	Síntesis y crecimiento de cristales de los sistemas (Ho,Dy,Tb,Pr)Ni ₂ B ₂ C con la técnica del crisol frío (CF).	60
2.3.2	Análisis químico y caracterización estructural de policristales y monocristales del tipo RENi ₂ B ₂ C (RE = Ho, Dy, Tb y Pr).	63
2.4	Referencias.	73
3.	Transporte electrónico en RENi₂B₂C (RE = Ho, Dy Tb y Pr).	75
3.1	Introducción.	75
3.2	Superconductividad y magnetismo en RENi ₂ B ₂ C (RE = Ho, Dy, Tb y Pr)	77
3.2.1	Medidas de resistencia en HoNi ₂ B ₂ C y DyNi ₂ B ₂ C	77
3.2.2	Medidas de resistencia en TbNi ₂ B ₂ C y PrNi ₂ B ₂ C	87
3.2.3	Medidas magnéticas en HoNi ₂ B ₂ C y DyNi ₂ B ₂ C	91
3.2.4	Medidas magnéticas en TbNi ₂ B ₂ C y PrNi ₂ B ₂ C	99
3.2.5	Medidas de calor específico en PrNi ₂ B ₂ C	112
3.3	Referencias	116
4.	Conclusiones	120
5.	Recomendaciones y trabajos futuros	124

RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio sistemático que involucra la síntesis, caracterización estructural y propiedades electrónicas de una serie de nuevos compuestos denominados *borocarburos intermetálicos cuaternarios*. Los materiales de estudio son aleaciones intermetálicas policristalinas y monocristalinas donde están involucradas principalmente elementos de las tierras raras y metales de transición con composición química $RENi_2B_2C$ ($RE = Ho, Dy, Tb, y Pr$).

El método de preparación de los sistemas descritos consiste en la fusión y homogenización de elementos de alta pureza utilizando un horno de radiofrecuencias (Stanelco 345 kHz). En este estudio se describe una ruta alternativa de crecimiento de cristales utilizando un crisol de cobre enfriado con agua. Desde el punto de vista metalúrgico se establecen las diferencias y se compara la calidad de los cristales crecidos por el método del crisol frío (Cold-Copper-Crucible) y el método del fundente (Flux growth). Además, se reporta la síntesis del compuesto $PrNi_2B_2C$ en forma monocristalina, su alta inestabilidad química hace difícil el crecimiento de cristales de este sistema por el método convencional; sin embargo, el método del crisol frío empleado en el presente trabajo resulta ser una ruta exitosa de crecimiento de este sistema. La técnica empleada en el crecimiento de cristales es susceptible de generalizarse para el crecimiento y estudio de otras aleaciones intermetálicas que funden incongruentemente.

El estudio estructural consiste de un análisis cuantitativo y cualitativo para lo cual se utilizó microscopio electrónico de barrido (MEB). En cristales simples; los 26 picos de difracción de rayos-x (4-círculos) adquiridos sobre la fotografía de rotación fueron correctamente indexados en el grupo espacial esperado en esta familia: $I4/mmm$.

El estudio electrónico involucra medidas de resistividad, susceptibilidad magnética y calor específico, desde temperatura ambiente hasta 1.8 K. De las medidas de resistividad y susceptibilidad magnética se discute el estado de superconductividad doble reentrante en el sistema $HoNi_2B_2C$ y se establece a que obedece la presencia y/o ausencia del efecto reentrante en las medidas de resistividad eléctrica. Además, se discute la conexión entre superconductividad y magnetismo en los sistemas de $DyNi_2B_2C$ y $HoNi_2B_2C$.

Los sistemas de $TbNi_2B_2C$ y $PrNi_2B_2C$ no son superconductores. Se discute la ausencia de superconductividad y se muestra la anisotropía magnética en la dirección paralela y perpendicular al eje c en el sistema $PrNi_2B_2C$. Las medidas de calor específico indican que el sistema $PrNi_2B_2C$ muestra un comportamiento de un *fermión pesado moderado* con una constante de sommerfeld (γ), de 211 mJ/mol-K².

S U M M A R Y

In this work we present a systematic study related with the synthesis, structural characterization and electronic properties of the new series of compound designated as borocarbides quaternary intermetallic. The materials under study were polycrystalline compound and single crystals of the intermetallic alloys of the type $RENi_2B_2C$ ($RE = Ho, Dy, Tb, Pr$).

It shows the preparation method of the systems above mentioned in polycrystalline form such as the technical used for the crystals growth. From metallurgical point of view is established the difference and is compared the quality between single crystals grown for cold copper crucible and flux growth method. Besides, at the first time we report the synthesis of $PrNi_2B_2C$ single crystal. The technique employee for the crystal growth in the present work can be generalized for the grown and study of other intermetallic alloy that melt incongruently.

The structural part consist of qualitative and quantitative analysis used Electron Beam Microanalysis and x-ray diffraction for single crystal (4-circles). The systems studied was correctly indexed in $I4/mmm$ space group.

The electronic studies were resistivity, magnetic susceptibility, and heat capacity from room temperature down to 1.8 K. From transport measurements we discussed the reentrant behavior in as-cast and annealed $HoNi_2B_2C$ single crystals. Furthermore, we analyse the interconnection between superconductivity and magnetism in $HoNi_2B_2C$ and $DyNi_2B_2C$.

The $TbNi_2B_2C$ and $PrNi_2B_2C$ are no-superconductors. We discuss the absence of superconductivity and at first time we report the magnetic anisotropy of $PrNi_2B_2C$ single crystal. The heat capacity measurements show a *moderate heavy fermion* behavior in $PrNi_2B_2C$ single crystal.

Introducción.

El fenómeno de la superconductividad en los materiales se distingue por dos características importantes; resistencia eléctrica cero y diamagnetismo perfecto. Estas dos características se presentan por debajo de una temperatura, denominada temperatura crítica superconductor. Este fenómeno ha motivado el estudio químico y físico de una gran cantidad de nuevos compuestos y aleaciones; entre ellos podemos mencionar a los sistemas intermetálicos, cerámicas, compuestos orgánicos, compuestos de carbono, etc. En los últimos años, la búsqueda de nuevos materiales no se ha interrumpido debido al interés microscópico básico para explicar las características del estado superconductor. La razón interesante sobre el fenómeno, radica en dos puntos de vista: ciencia básica que consiste en desentrañar los aspectos microscópicos del fenómeno de la superconductividad siendo uno de los ejemplos más fascinantes de la naturaleza, en donde se percibe de manera clara, el comportamiento cuántico de la naturaleza; por otro lado, las aplicaciones tecnológicas para el uso y aprovechamiento de la transmisión de energía y la creación de campos magnéticos intensos.

Dos teorías han servido a la fecha para explicar los procesos de superconductividad en las dos clases de materiales superconductores, denominados superconductores tipo I y II. Una es la teoría BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer)¹ que explica desde el punto de vista microscópico, el mecanismo básico de apareamiento electrónico que da lugar al fenómeno de la superconductividad y en particular se adapta bien para explicar los superconductores tipo I. La teoría fenomenológica de Ginzburg y Landau (GL, 1950), basada en el modelo de transiciones termodinámicas de Landau explica los superconductores tipo II desde el punto de vista macroscópico, sin ulteriores complicaciones sobre el mecanismo básico y excitaciones elementales. A pesar de ser una teoría microscópica, en 1959-60 Gor'kov mostró que partiendo de la formulación de GL se puede llegar al modelo macroscópico de BCS. La gran elegancia del modelo de GL permite mostrar que el parámetro de orden es equivalente a la función de onda de muchos cuerpos (función de onda macroscópica) que describe el sistema microscópico de BCS. Cabe hacer notar que la gran mayoría de los sistemas superconductores pertenecen a la clase de superconductores tipo II, y por tanto, su

¹ Bardeen, J et al Phys. Rev., vol 108 (1957) 1175.

descripción sobre corrientes críticas, campos críticos, longitudes de coherencia y longitudes de penetración, pueden ser explicados correctamente con ayuda de la teoría de GL.

En la década de los 70s empiezan a registrarse en una gran variedad de aleaciones intermetálicas binarias y ternarias, en cuya composición química están involucrados elementos de las tierras raras, actínidos y elementos de transición (fases de Chevrel, fases de Leave, boruros de rodio con tierras raras, etc)². Estos intermetálicos llamaron la atención debido a la presencia de fenómenos electrónicos novedosos y que fueron denominados “exóticos”, tal es el caso de los materiales en donde fenómenos antagónicos como la superconductividad y el magnetismo coexisten y/o compiten, generalmente a muy bajas temperaturas o que inclusive dan lugar a la superconductividad³

Los compuestos ternarios con tierras raras; ErRh_4B_4 y HoMo_6S_8 son representantes de dos grandes familias de sistemas ternarios denominados *boruros de rodio* y *fases de Chevrel*; respectivamente, y han mostrado propiedades novedosas desde el punto de vista microscópico. Los resultados más interesantes en estos sistemas es la coexistencia de superconductividad y magnetismo en un estrecho intervalo de temperatura. Otro ejemplo interesante donde ambos fenómenos están íntimamente relacionados es el caso del compuesto ZrZn_2 . Los experimentos de transporte electrónico a altas presiones han sugerido que tanto el ordenamiento ferromagnético y superconductor desaparecen a una temperatura y presión crítica, sugiriendo que el ordenamiento magnético es un requisito para que el estado superconductor este presente en este material⁴

Algunos de estos fenómenos produjeron efectos antes no observados; entre los que se encuentran: 1) superconductividad reentrante, 2) coexistencia de superconductividad y ferro o antiferromagnetismo, 3) superconductividad inducida por campos magnéticos, 4) sistemas en donde la superconductividad se debe a la mezcla de poblaciones de dos tipos de electrones; estos son, electrones itinerantes de bandas electrónicas d y bandas de electrones localizados f . Estos compuestos se conocen como *fermiones pesados* y están formados generalmente con elementos de la serie de los actínidos y lantánidos como cerio y uranio. Las masas efectivas en estos sistemas son 2 o 3 ordenes de magnitud más grande que la masa efectiva de los electrones libres en un metal ordinario

² M B Maple; Physica B 215 (1195) 110

³ K. P. Sinha et al.; Magnetic Superconductors, Nova Science Publishers (1989).

⁴ C. Pfleiderer et al.; Nature 412 (2001) 58.

El dinamismo de las investigaciones tanto teórica como experimental en los materiales intermetálicos se vio rápidamente limitado por el descubrimiento de las cerámicas superconductoras, poseedoras de las temperaturas críticas más altas hasta hoy conocidas. Este descubrimiento realizado por G. Bednorz y K. Müller en 1986 fue sin lugar a dudas el inicio de una nueva era en el mundo de la física y la química de los materiales superconductores, desencadenando el descubrimiento de nuevos materiales cerámicos con temperaturas críticas muy por arriba de la temperatura del nitrógeno líquido (77 K)^{5,6}. Las aplicaciones tecnológicas parecían muy prometedoras; por un lado las altas temperaturas críticas superconductoras son atractivas desde muchos puntos de vista; y por otra parte, los primeros estudios termodinámicos mostraron ser superconductores tipo II con campos magnéticos un orden de magnitud más altos ($H_{c2}=200$ a 400 Tesla) que los observados en las aleaciones A-15 (por ejemplo; Nb_3Sn , Nb_3Ti) A pesar de que estas impactantes características han sido estudiadas con cierta amplitud y a casi dos décadas de estos acontecimientos, el mecanismo responsable de la superconductividad en los cupratos de alta temperatura sigue siendo un problema sin resolver. Sin embargo, el fruto de las investigaciones en estos materiales ha servido como base para entender otros materiales cuya investigación teórica-experimental sigue vigente

En la gran mayoría de los compuestos superconductores (por ejemplo; fermiones pesados, fases de Chevrel, boruros de rodio, compuestos basados en carbono, cerámicas basadas en cobre, compuestos orgánicos y los borocarburos cuaternarios) se especula que el proceso básico de apareamiento de electrones, está mediado por otras excitaciones diferentes al intercambio de un fonón virtual (de acuerdo a la teoría BCS) Estos materiales han sido denominados superconductores con características no-convencionales.

Después de haber hecho una pequeña semblanza de la importancia de estudiar y la necesidad de entender los fenómenos colectivos (superconductividad y magnetismo) que presentan estos materiales, ahora podemos hablar de los borocarburos cuaternarios intermetálicos que han sido objeto de intensos estudios experimentales en los últimos años y que ha motivado este trabajo de investigación

⁵ J. B. Bednorz et al.; Z. Physics B 64 (1986) 189.

⁶ C. W. Chu et al ; Phys. Rev Lett. 58 (1987) 908

En 1994 se descubrió en el compuesto intermetálico $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ una temperatura crítica superconductor de 15.5 K⁷. Este descubrimiento generó diversas controversias al reportarse superconductividad en un material que contenía un porcentaje elevado (25 %) de un átomo altamente magnético, como lo es el níquel. Meses después de ese descubrimiento, Cava et al. sintetizaron la familia de borocarburos intermetálicos del tipo $\text{REM}_2\text{B}_2\text{C}$ (RE= Tierra rara, U, Th; y M=Ni, Pt, Ir, Co)⁸. De esta variedad de composiciones, la familia $(\text{RE}, \text{Y})\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ ha sido la más estudiada y los primeros resultados experimentales mostraron ser superconductores tipo II con campos críticos de ~5 y 7 Teslas en $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ y $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$, respectivamente. Además, en esta familia de aleaciones intermetálicas se ha registrado la más alta temperatura crítica superconductor de 23 K en $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$, similar al récord establecido desde 1953 en la aleación A15 de Nb_3Ge (23.2 K).

Vale la pena mencionar algunas de las características interesantes que han motivado el estudio químico y físico de estos materiales. Desde el punto de vista químico, ellos muestran una relación estructural en capas del tipo $(\text{RE}-\text{C})_n(\text{Ni}-\text{B})_m$ ($n \neq 1$ y $m \neq 1$) muy similar a las cerámicas de alta temperatura crítica y que ha generado la síntesis de estructuras multi-capas con la finalidad de incrementar la temperatura crítica superconductor. Desde el punto de vista físico, la sustitución de iones magnéticos de las tierras raras en esta estructura ha revitalizado el estudio de la interconexión entre superconductividad y magnetismo. Las composiciones de $(\text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Im})\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ resultaron ser bastante atractivas y mostraron interés desde un punto de vista básico. Estos sistemas mostraron coexistencia entre magnetismo y superconductividad, y otros fenómenos antes no observados, tal como en el caso de $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Este compuesto muestra un comportamiento *doble reentrante*, que consiste en entrar al estado superconductor a una temperatura crítica superconductor T_{c1} , salir de dicho estado al seguir disminuyendo la temperatura y reentrar al estado superconductor a una segunda temperatura crítica T_{c2} , menor que T_{c1} . El sistema basado en disprosio es otro de los compuestos interesantes ya que es uno de los pocos ejemplos en la naturaleza donde el estado superconductor se presenta en un estado magnéticamente ordenado ($T_c < T_N$). En $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ se ha comprobado la existencia de un ferromagnetismo débil que coexiste con el estado superconductor abajo

⁷ R. Nagarajan et al.; Phys. Rev. Lett 72 (1994) 274

⁸ R. J. Cava et al.; Nature 367 (1994) 252.

de 2.5 K. En esta familia también existen miembros cuyas propiedades electrónicas han mostrado comportamientos de fermión pesado, tal es el caso del $\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Los estudios electrónicos en $\text{CeNi}_2\text{B}_2\text{C}$ muestran ausencia de ordenamiento magnético, sin embargo, el compuesto se comporta como un sistema de fluctuación de valencia, debido fundamentalmente a la presencia del $\text{Ce}^{+3,+4}$. Los sistemas cuya composición química contienen La, Pr, Nd, Sm, Gd y Tb muestran algún tipo de ordenamiento magnético y la ausencia de la superconductividad ha creado controversias. Haciendo una analogía con las cerámicas superconductoras, en las cuales, la anisotropía estructural ($3a \sim c$) y el apilamiento en capas a lo largo del eje-c es similar a los borocarburos, la sustitución de todas las tierras raras en $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (excepto Ce, Pr, Tb) producen superconductividad alrededor de 90 K. La naturaleza electrónica indica mecanismos de transporte muy diferentes en ambos sistemas; mientras que en los superconductores de alta temperatura crítica, los ordenamientos magnéticos (generalmente de naturaleza antiferromagnética, T_N) están por abajo de 1 K, en los borocarburos se han registrado ordenamientos magnéticos de hasta 10.5 K en $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

Valores relativamente altos de ordenamientos magnéticos (~ 1.5 a ~ 20 K) sugieren que las interacciones magnéticas dominantes en los borocarburos son del tipo RKKY (Ruderman; Kittel, Kasuya, Yosida), mientras que el ordenamiento magnético a menor temperatura registrado en las cerámicas sugiere átomos magnéticos muy bien aislados que no interactúan de manera considerable con sus pares magnéticos ni con los electrones responsables de la superconductividad confinados en los planos de Cu-O⁹. Es importante señalar que cuando las interacciones magnéticas son muy débiles es posible observar coexistencia entre superconductividad y ordenamiento magnético ya que los electrones de conducción únicamente son utilizados para formar pares superconductores (cerámicas, fases de Chevrel, boruros de rodio con tierras raras) y no juegan un papel activo en la interacción magnética. Por otro lado, la coexistencia entre superconductividad y magnetismo en los borocarburos es más sorprendente, ya que los electrones de conducción responsables de la superconductividad (pares de Cooper) son polarizados y ellos contribuyen al ordenamiento magnético vía la interacción de intercambio indirecto RKKY. Estas y otras nuevas e interesantes características físicas (por ejemplo, metamagnetismo,

⁹ P. Allenspach et al; J. of Alloy and Comp. 311 (2000) 1

simetría cuadrada de vórtices, etc.) se han observado en esta familia de compuestos de tal modo que el fruto de las investigaciones le ha dado una nueva dimensión a este campo del conocimiento.

El argumento principal que nos ha motivado emprender la investigación en los borocarburos es que la superconductividad y el magnetismo están presentes en algunos miembros de esta familia, mientras que en otros su ausencia ha creado controversias. En general, se ha establecido que ambos fenómenos son excluyentes y que ellos no pueden coexistir en el mismo volumen de una sustancia. Estos fenómenos los hacen particularmente interesantes y muchas de sus propiedades físicas en parte no han sido comprendidas en su totalidad.

En el presente trabajo abordamos el estudio sistemático que involucra el crecimiento de cristales, la caracterización estructural y el estudio de las propiedades electrónicas (resistividad, magnetismo y calor específico) de dos compuestos superconductores ($\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$) y dos que solo presentan ordenamiento magnético ($\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$). Los primeros estudios sobre estos materiales mostraron una fuerte influencia de la composición química y los tratamientos térmicos sobre las propiedades electrónicas. Por ejemplo, estudios iniciales en el sistema basado en disprosio no presentaron superconductividad; sin embargo, la presencia de este fenómeno se manifiesta en policristales al ser sometidos éstos a diferentes condiciones de tratamientos térmicos. Otro ejemplo lo constituye el compuesto basado en holmio, el cual mostró una fuerte dependencia del estado reentrante con la deficiencia/exceso de boro y carbono en medidas de resistencia contra temperatura; sin embargo, la dificultad de cuantificar con exactitud la cantidad de boro y carbono no ha permitido concluir sobre el origen del estado reentrante en policristales. Una cuestión que hasta la fecha sigue generando polémica (ver capítulo 3) es la presencia del estado reentrante en material policristalino y su ausencia en cristales crecidos por el método del fundente (flux growth). En estos sistemas, y debido fundamentalmente a la variación de las propiedades electrónicas con las condiciones de síntesis se ha planteado la necesidad de realizar estudios teóricos y experimentales adicionales con la finalidad de entender los efectos asociados a la preparación con el comportamiento físico de estos materiales intermetálicos cuaternarios. Para este caso se ha propuesto los materiales mencionados en forma monocristalina, caracterizarlos estructural y

electrónicamente para así discutir el origen de la fuerte dependencia de la superconductividad y el magnetismo con las condiciones de preparación; además, en los sistemas que son superconductores ($\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ y $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$) se discute la coexistencia y/o competencia del estado superconductor y el ordenamiento magnético

Los compuestos de $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ y $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ no son superconductores pero presentan ordenamientos magnéticos y la ausencia de la superconductividad es aún controversial. Sobre estos últimos sistemas se ha propuesto estudiar su comportamiento electrónico y discutir que factores son los que impiden que la superconductividad no este presente en estos materiales. Por último, es importante señalar que el sistema basado en praseodimio ha sido poco estudiado, en gran parte debido a su inestabilidad química y a la dificultad de obtener monocristales por el método del fundente. En este trabajo de investigación se reporta, por primera vez, un estudio electrónico completo (resistividad, magnetismo y calor específico) sobre este material en forma monocristalina y se confirma el segundo compuesto de esta familia que tiene características de *fermión pesado* con una constante de Sommerfeld (γ) de $211 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^2$, valor similar al reportado en URu_2Si_2 y que ha sido caracterizado como un *fermión pesado moderado*¹⁰. Otra de las partes medulares de este trabajo de investigación es la preparación y el crecimiento de monocristales utilizando radiofrecuencias como fuente de calentamiento (horno de inducción) la cual, permite obtener una mayor estabilidad del baño metálico (aleación fundida) en comparación al horno de arco que es la técnica más comúnmente empleada en la síntesis de estos materiales. Utilizando horno de radiofrecuencias es factible tener una mayor homogenización y control de la estequiometría (menores pérdidas de B y C por evaporación) y a su vez, representa una ruta alternativa a la tradicionalmente encontrada en la literatura; asimismo, en esta investigación hemos podido constatar la naturaleza incongruente de estos sistemas y la dificultad intrínseca de crecer cristales por el método del fundido (Brigman, Czochralski y Zona flotante). La vía de crecimiento de los cristales aquí estudiados¹¹ es la del “crisol frío”, el cual es una derivación del método denominado “Skull Melting”. Hemos encontrado que por esta vía de crecimiento es factible crecer sistemas estables tales como $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$, etc así como

¹⁰ I. T. M. Palstra; et al., Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 2727.

¹¹ A. Durán et al.; J. of Phys.: Condens. Matter. 12 (2001) 7595.

sistemas altamente inestables, como el $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{NdNi}_2\text{B}_2\text{C}$; y sistemas con sustituciones completas de cobalto por níquel, que por el método tradicional no se han reportado. Este método alternativo para el crecimiento de este tipo de sistemas es posible generalizarse para muchos otros sistemas intermetálicos que funden incongruentemente.

Por consiguiente y basándose en lo anterior, en este trabajo de tesis reportamos la preparación de aleaciones intermetálicas cuaternarias, el crecimiento de cristales, su caracterización química y cristalográfica, así como, medidas de resistividad, magnetización y calor específico en función de la temperatura. Mediante este estudio sistemático es posible discutir y discernir la estrecha vinculación de los métodos de preparación con los fenómenos colectivos (superconductividad y magnetismo) que tantas especulaciones han generado en estos fascinantes materiales.

El contenido de esta tesis la he dividido de la siguiente manera:

En el capítulo I se describe los modelos existentes de la interacción (competencia/coexistencia) entre superconductividad y magnetismo, así como los materiales intermetálicos que presentan estos fenómenos; posteriormente se presentan algunas nociones básicas importantes de los materiales denominados fermiones pesados. Finalmente, se presenta una revisión tanto química (cristaloquímica) como física (superconductividad y magnetismo) de los sistemas intermetálicos cuaternarios de tipo RE-Ni-B-C.

El capítulo II muestra algunos aspectos metalúrgicos importantes de los materiales bajo estudio. Aquí se incluyen aspectos relacionados a la cinética de formación de la fase cuaternaria en un diagrama pseudo-binario y se discute la naturaleza incongruente de estos sistemas. Se discute y se compara la ruta de síntesis empleada en este trabajo de investigación con la reportada en la literatura. Se describe el método de crecimiento de los cristales y por último se presenta el análisis químico y la caracterización cristalográfica en policristales y monocristales empleados en este trabajo.

El Capítulo III comprende el estudio de transporte electrónico y propiedades magnéticas. Aquí se presenta los resultados de resistencia contra temperatura, magnetización en función de la temperatura y medidas de calor específico desde temperatura ambiente hasta alrededor de 1.8 K. Se analiza la fuerte dependencia de las propiedades físicas con los métodos de preparación, tanto para los cristales empleados en este estudio como los reportados en la

literatura La discusión es fundamentalmente sobre la naturaleza doble reentrante en $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ y la fuerte variación del método de preparación con la superconductividad en $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$. El tópico relevante es la observación de coexistencia de superconductividad y magnetismo en ambos sistemas y la discusión se apoya en resultados de difracción de neutrones extraídas de la literatura. Por último y como parte relevante de este estudio se reporta la anisotropía magnética en dos direcciones cristalográficas (plano a-b y dirección c) del cristal $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Finalmente, se discute la ausencia de la superconductividad en $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ y $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

El capítulo IV presenta las conclusiones finales derivadas del estudio de transporte electrónico y se proponen algunos experimentos para obtener más información acerca de los mecanismos microscópicos que originan el comportamiento presente en estos sistemas

1. Superconductores magnéticos con electrones f .

1.1 Introducción

El estudio de los efectos asociados de la coexistencia y/o competencia entre superconductividad y magnetismo inicia en 1950. En esa época una cuestión que intrigó a los investigadores era si los fenómenos como el ordenamiento superconductor y magnético coexisten en el mismo volumen de la sustancia y si es así bajo que condiciones se presenta tal coexistencia [1]. En nuestros días, esta parte de la física del estado sólido representa una rama muy activa en el terreno de la investigación.

En 1957 Ginzburg [2] hace el primer planteamiento teórico sobre la interconexión entre superconductividad y magnetismo; posteriormente, Abrikosov y Gor'kov en 1960 [3] desarrollan la teoría del rompimiento de pares superconductores con impurezas paramagnéticas. Matthias et al [4,5] en el terreno experimental realizaron los primeros estudios en aleaciones binarias y sus resultados mostraron la fuerte interacción que existe entre superconductividad y magnetismo. Los experimentos en metales puros (superconductores tipo I) mostraron una fuerte depresión de la superconductividad con la presencia de impurezas paramagnéticas. En las últimas 3 décadas, la situación ha cambiado dramáticamente con el descubrimiento de nuevos compuestos y aleaciones intermetálicas superconductoras que contienen elementos de las tierras raras y actínidos (electrones f), y más recientemente con el descubrimiento de los *borocarburos intermetálicos cuaternarios* [6,7]. Estos sistemas han revelado una rica variedad de novedosos estados electrónicos y fenómenos extraordinarios, asociados con procesos de superconductividad y magnetismo. Los compuestos ternarios con tierras raras (RE), como: ErRh_4B_4 y HoMo_6S_8 muestran superconductividad reentrante y coexistencia de superconductividad y ferromagnetismo en un intervalo estrecho de temperatura (por abajo de ~ 1 K). Con otras RE, algunos intermetálicos ternarios muestran coexistencia entre superconductividad y ordenamiento antiferromagnético (AFM).

Otros materiales interesantes son los denominados "fermiones pesados" [6,8,9]. Estos sistemas intermetálicos generalmente constituidos por uranio y cerio poseen electrones localizados f , el cual forman bandas estrechas y pronunciadas al nivel de Fermi que conducen a un sistema de electrones con masas efectivas grandes, que llega a ser cientos de

veces la masa del electrón libre. Además, presentan una variedad de estados electrónicos, tales como: superconductividad, ordenamientos magnéticos, superconductividad y ordenamiento magnético, y en algunos materiales la ausencia de ambos fenómenos. En los sistemas *fermiones pesados* que presentan superconductividad se ha especulado que la dependencia de algunas propiedades físicas (calor específico, conductividad térmica, etc) con la temperatura sigue una ley de potencias T^n ($n =$ entero), en vez del comportamiento exponencial observado en superconductores que han sido explicados de acuerdo a la teoría BCS [8]. Por último debemos mencionar que los borocarburos cuaternarios ha permitido estudiar un espectro variado de fenómenos colectivos, con la ventaja que en un mismo sistema cristalino ($4I/mmm$) están encerrados procesos de superconductividad, coexistencia de superconductividad y magnetismo, comportamiento como fermión pesado, fluctuaciones de valencia, sistemas que presentan ondas de densidad de espines, metamagnetismo, etc.

En este capítulo empezaremos por describir los efectos relacionados con la interacción entre superconductividad y magnetismo, así como; la descripción teórica y experimental de los efectos de las impurezas paramagnéticas en superconductores convencionales. Posteriormente se abordarán las características electrónicas más sobresalientes de dos de las familias de materiales intermetálicos ternarios más estudiadas, estos son: $REMo_6S_8$ y $RERh_4B_4$. También describiremos las características más importantes de los materiales denominados *superconductores ferromagnéticos y antiferromagnéticos*, donde el magnetismo y la superconductividad coexisten y/o compiten. En otro apartado nos enfocaremos a describir los materiales que presentan una masa efectiva grande *-fermiones pesados-*, así como algunos aspectos fundamentales que se presentan en estos sistemas. Como último punto se abordarán y describirán las características electrónicas más sobresalientes de la nueva clase de materiales denominados *borocarburos intermetálicos cuaternarios*. Las transiciones magnéticas y superconductoras en estos compuestos cuaternarios aparecen muy próximas en temperatura, y a diferencia de los primeros superconductores magnéticos, ambos fenómenos coexisten y/o compiten a más alta temperatura. Esto hace que estas aleaciones sean ideales para estudiar la interconexión de ambos fenómenos y su interacción mutua en una escala de energía más alta, que por ejemplo, las fases de Chevrel y los boruros de rodio con tierras raras.

1.2 Interacción entre superconductividad y magnetismo

La incorporación de concentraciones pequeñas de iones paramagnéticos modifica profundamente la superconductividad de los sistemas en que se han disuelto. Dichas modificaciones incluyen una rápida supresión de la temperatura crítica superconductor a medida que el contenido de la impureza se incrementa, hasta que finalmente la T_c desaparece. El origen de estos fenómenos ha sido relacionado con la interacción de intercambio entre los espines de los electrones de conducción y los espines de los iones de impurezas. Los primeros experimentos mostraron [4] que una impureza magnética disuelta en lantano ($T_c \sim 6$ K) produce un fuerte abatimiento de la superconductividad y que ésta disminuye casi linealmente con la concentración de la impureza. La manera de cómo interactúan estos dos estados electrónicos se puede describir considerando que en un superconductor convencional los electrones están apareados con espín y momento opuesto, esto es; $(K\uparrow, -K\downarrow)$; ahora bien, estos electrones apareados o también llamados “pares de Cooper” pueden interactuar con los iones paramagnéticos de dos maneras; una, vía efecto Zeeman y otra, vía una interacción electromagnética de los momentos del ion con los espines de los pares de Cooper. Ambas interacciones incrementan la energía de uno de los miembros de “los pares de Cooper” y baja la energía del otro, de tal manera que se produce el rompimiento de pares (pair-breaking). Esta interacción se manifiesta como una fuerte depresión en la temperatura crítica, T_c como función de la concentración de impurezas.

En 1960, Abrikosov y Gor'kov (A-G) desarrollaron la teoría del rompimiento de pares con impurezas paramagnéticas en aleaciones superconductoras (Teoría Abrikosov-Gor'kov) [3]. En esta teoría, los espines de los electrones de conducción se acoplan con los espines de los iones de las impurezas vía la interacción de intercambio de Heisenberg, los cuales son representados por el siguiente Hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_{ex} = -2\mathfrak{J}\hat{S}\cdot\hat{s} \quad (1.1.1)$$

Aquí, \mathfrak{J} es el parámetro de intercambio, \hat{S} es el espín de la impureza paramagnética, y \hat{s} es el espín de los electrones de conducción. El parámetro de intercambio \mathfrak{J} , denota la magnitud y el signo de la interacción. En el estado superconductor los pares de Cooper son sensitivos a la magnitud de la interacción, actuando como rompedores de pares de electrones superconductores.

Las consideraciones básicas asumidas por la teoría de AG son:

- a) El parámetro de orden del estado superconductor es espacialmente constante.
- b) El espín de la impureza está sin polarizar y sin-correlacionar, es decir, la impureza no interactúa y tiene un estado basal magnético aislado
- c) La amplitud de las dispersiones provocada por las impurezas magnéticas es tratada en la primera aproximación de Born.

La teoría A-G predice que la transición estado normal-superconductor a campo cero es de segundo orden y trata la situación para un parámetro de orden finito. Una característica interesante de la teoría de AG es que existe una región superconductora sin brecha energética (Gapless) en las temperaturas que están en el intervalo de:

$$0.91 \alpha_{c\gamma} \leq \alpha \leq \alpha_{c\gamma} \quad (1.1.2)$$

En donde α es el parámetro de rompimiento de pares superconductores y $\alpha_{c\gamma}$ representa el valor del parámetro de rompimiento de pares en el cual la superconductividad desaparece completamente ($T_c \rightarrow 0$)

Dentro de la aproximación de Born, α está dado por:

$$\alpha = \tau^{-1} = \hbar n N(E_F) J^2 (g_J - 1)^2 J(J+1) \quad (1.1.3)$$

donde τ es el tiempo de relajación, n la concentración de la impureza paramagnética, $N(E_F)$ 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 AG predice la dependencia de la temperatura crítica de la matriz superconductora con el parámetro de rompimiento de pares, y explícitamente conduce a una relación universal entre T_c/T_{c0} y $\alpha/\alpha_{c\gamma}$, la cual está dado por:

$$\ln \left[\frac{T_c}{T_{c0}} \right] = \Psi \left[\frac{1}{2} \right] - \Psi \left[\frac{1}{2} + \frac{0.14 \alpha T_{c0}}{\alpha_{c\gamma} T_c} \right] \quad (1.1.4)$$

Aquí, el primer término denota el logaritmo natural de la relación de la temperatura crítica de la matriz (T_{c0}) $\alpha=0$, y la disminución de la temperatura crítica (T_c) en presencia de impurezas magnéticas. $\Psi(x)$ es la función de digamma, $\alpha_{c\gamma} = K_B T_{c0}/4 \hbar \gamma$ (donde $\gamma = \exp(0.577)$, es la constante de Euler); $\alpha_{c\gamma}$ representa el rompimiento de pares, en el cual, la superconductividad desaparece completamente.

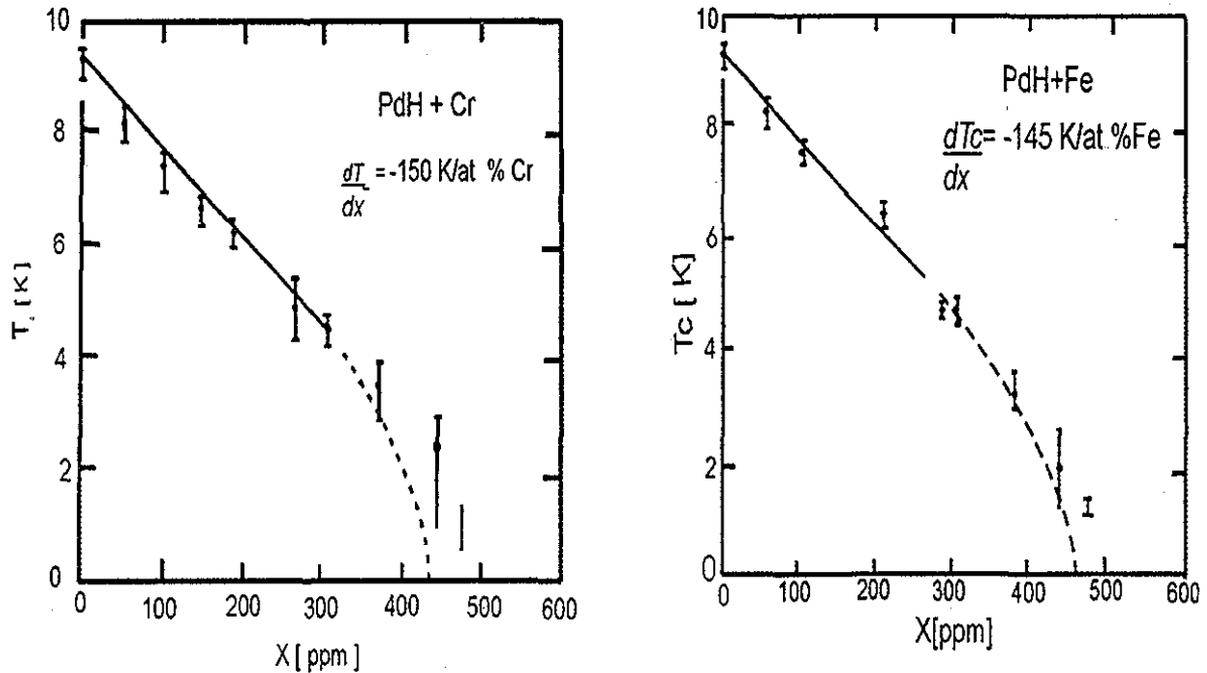


Figura 1.1 Disminución de la temperatura crítica superconductor (Tc) del sistema PdH al adicionar impurezas magneticas de Cr y Fe. El ajuste se hace utilizando el modelo de AG (Abrikosov–Gor'kov) [7].

En el límite, cuando $\alpha \rightarrow 0$, la ecuación tiene la siguiente forma asintótica:

$$T_c / T_{c0} \approx 1 - 0.691 \frac{\alpha}{\alpha_{c\gamma}} \quad (1.15)$$

sustituyendo α y $\alpha_{c\gamma}$, y diferenciando la ecuación con respecto a n obtenemos:

$$dT_c / dn_{n=0} = \alpha N(E_F) J^2 (g_j - 1)^2 J(J+1) \quad (1.16)$$

donde ahora aparece $(g_j - 1)^2 J(J+1)$ que es referido como el factor de deGennes. La ecuación muestra la variación de la depresión de la temperatura crítica superconductor en el límite de dilución [3,10]. Los resultados experimentales sobre una gran variedad de materiales han mostrado muy buena correlación con la teoría. La Fig. 1.1 muestra los datos experimentales de los compuestos de PdH+Cr y PdH+Fe.

La línea continua denota el ajuste de los datos experimentales en el límite diluido. Como podemos observar, de acuerdo a estos resultados, la rapidez de destrucción de la superconductividad por átomo de impureza es muy elevada (~ 150 K/%at). Algunas extensiones y nuevas consideraciones al modelo original A-G han sido aplicadas para explicar algunos fenómenos donde interviene efectos de campos cristalinos, interacciones magnéticas de largo alcance, etc.; sin embargo, estas extensiones a la teoría A-G no han sido suficientes para explicar algunas propiedades electrónicas peculiares (por ejemplo, la superconductividad reentrante, la superconductividad a través de electrones con una masa efectiva grande, etc) en algunas matrices intermetálicas (aleaciones con tierras raras y actínidos) donde intervienen efectos de hibridación entre los electrones de conducción y los electrones f localizados. Algunos de estos compuestos (CeCu_2Si_2 , UPt_3 , etc) presentan coexistencia de antiferromagnetismo y superconductividad con $T_N > T_c$ y donde se cree que los electrones superconductores son mediados a través de fluctuaciones de espines antiferromagnéticos; como es el caso de los *fermiones pesados*, que abordaremos en un subcapítulo posterior.

1.3 Compuestos ternarios basados en tierras raras (RE), del tipo REMo_6S_8 y RERh_4B_4

A mediados de 1970, una rica variedad de aleaciones y compuestos basados en tierras raras fueron sintetizados. Los calcogenuros de molibdeno con tierras raras, del tipo REMo_6X_8 (Re=Tierra rara; X = S ó Se), y los boruros de rodio con tierras raras, RERh_4B_4 (RE = Tierra rara), fueron de las familias más estudiadas [11,12]. Estos materiales confirmaron lo que algunos estudios teóricos habían planteado en torno a la coexistencia y/o competencia de magnetismo y superconductividad [13]. Además mostraron estados electrónicos novedosos que no se habían observado y que se denominaron exóticos (superconductividad reentrante, superconductividad inducida por campos magnéticos, etc.) En este apartado se resumen las características estructurales, así como algunas propiedades físicas interesantes observadas en estos sistemas ternarios, denominados también *superconductores magnéticos*.

Desde el punto de vista estructural, los calcogenuros de molibdeno pertenecen a una larga lista de compuestos conocidos como *fases de Chevrel*. Estos cristalizan en estructura trigo-

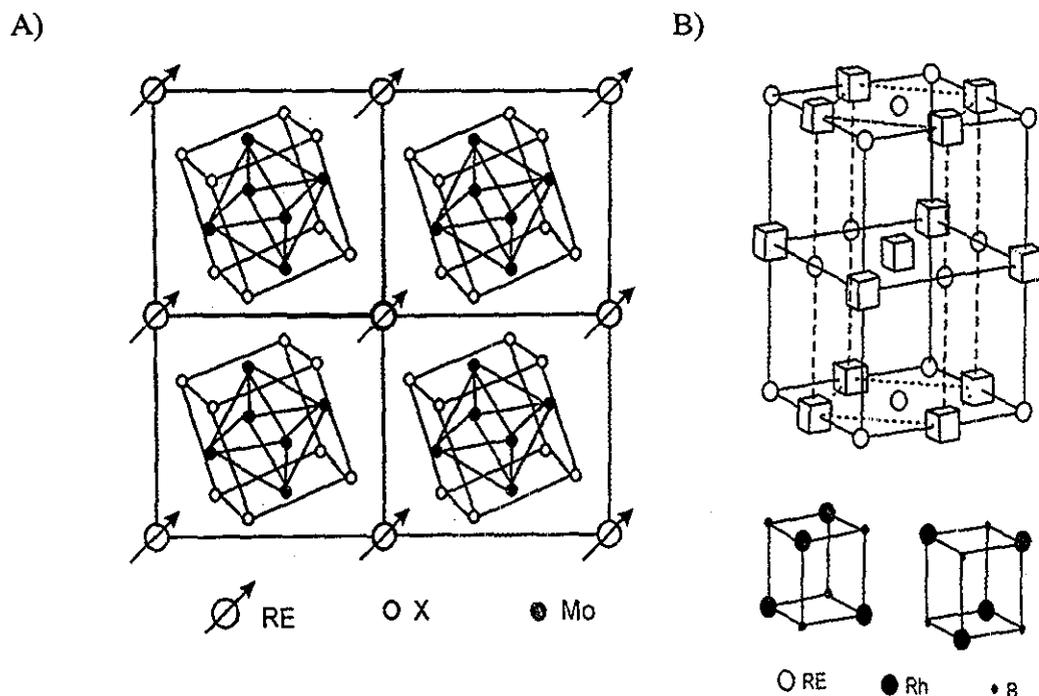


Figura 1.2 A) Estructura cristalina de un calcogenuro de molibdeno con tierras raras. B) Estructura cristalina del boruro de rodio con tierras raras. La línea punteada indica la celda tetragonal [8, 10].

nal (grupo espacial; $R3C_{3i}^2$) y no es más que un esqueleto de tierras raras con cúmulos o bloques interpenetrados de Mo_6X_8 ($X=S, Se$). Cada uno de los bloques tiene un arreglo cúbico ligeramente deformado por átomos de azufre ó selenio en los vértices y átomos pequeños de molibdeno en el centro de las caras. Las tierras raras se encuentran sobre un mismo plano de la estructura, y los cúmulos en el centro de cada cuadrante, rodeadas por tierras raras, tal como se observa en la figura 1.2 (A) [14]. La estructura tetragonal del sistema $RERh_4B_4$, se puede observar en la figura 1.2 (B). Las líneas punteadas denotan la celda primitiva conformada por cúmulos de Rh_4B_4 , en los vértices. Estos cúmulos son celdas cúbicas simples y conforman la estructura tetragonal centrada en el cuerpo [8]. En estos sistemas, las tierras raras y los cúmulos conforman dos celdas interpenetradas y los iones de las tierras raras son las responsables de los fenómenos magnéticos en estos sistemas.

Tabla 1.1 Superconductividad en boruros de rodio y fases de Chevrel con tierras raras. Se muestran las temperaturas críticas superconductoras, así como la temperatura y tipo de ordenamiento magnético en estos sistemas [10,14].

Compuesto	REMo ₆ S ₈		
	T _c	T _M (o T _N)	Ferr(F)-Antife(AF)
HoMo ₆ S ₈	1.0	0.65	F
ErMo ₆ S ₈	1.9	0.15	AF
DyMo ₆ S ₈	1.05	0.40	AF
PrMo ₆ S ₈	1.55		
TbMo ₆ S ₈	1.45	0.90	AF
LaMo ₆ S ₈	11.2		
RERh ₄ B ₄			
ErRh ₄ B ₄	8.7		F
YRh ₄ B ₄	11.34		
SmRh ₄ B ₄	1.51	0.87	AF
TmRh ₄ B ₄	8.7	0.9	F
NdRh ₄ B ₄	5.36	1.55	AF

En muchos de los compuestos de estas series el ordenamiento magnético es de naturaleza antiferromagnética y coexiste con la superconductividad, por lo que han sido denominados *superconductores antiferromagnéticos*.

Sin embargo, en dos de esos compuestos (ErRh₄B₄ y HoMo₆S₈), un ordenamiento de naturaleza ferromagnética a una temperatura T_M destruye la superconductividad a una segunda temperatura crítica T_{c2}~T_M, permitiendo que el sistema salga del estado superconductor y entre T_{c1} y T_{c2}; la superconductividad y el ferromagnetismo coexisten en un intervalo estrecho de temperatura, a este fenómeno se le denominó *superconductividad reentrante* y por primera vez se observó en estos compuestos. Además, constituyen un ejemplo de la coexistencia entre superconductividad y ferromagnetismo, a lo que también se les ha denominado *superconductores ferromagnéticos*. En estos compuestos se ha observado un estado magnético sinusoidalmente modulado coexistiendo con la superconductividad. En general, la superconductividad en estos compuestos se cree que está asociada a los electrones *d* de los metales de transición confinados en los cúmulos (Mo₆X₈ y Rh₄B₄) de la estructura. La interacción entre estos cúmulos y los iones magnéticos es muy pequeña ($\mathfrak{J} = 0.01$ eV) y se cree que ésta es una condición para que ambos fenómenos coexistan [5]. La tabla 1.1 muestra la temperatura crítica

superconductor y la temperatura de ordenamiento magnético de algunos miembros de estas familias con tierras raras. En un principio, sistemas con relativa alta T_c en algunos compuestos ($Tl, LaMo_6S_8$), así como campos críticos superiores (H_{c2}) de varios tesla, los hacían atractivos desde el punto de vista tecnológico; sin embargo, las bajas corrientes críticas observadas en estos sistemas, así como la complejidad intrínseca de su naturaleza les ha restado aplicaciones potenciales. Estas y otras situaciones donde la superconductividad y el magnetismo coexisten son examinadas en los siguientes apartados.

1.3.1 Superconductores antiferromagnéticos

En las fases de Chevrel ($REMo_6S_8$) con $RE = Gd, Tb, Er$ y Dy , así como en los boruros de rodio ($RERh_4B_4$) con $RE = Nd, Sm$ y Tm fueron los primeros compuestos de estas familias donde se observó la coexistencia de superconductividad y orden magnético. La presencia de ordenamientos magnéticos en las fases de Chevrel fue primeramente inferido por Ishikawa y Fischer [15], al observar una anomalía en la curva del campo crítico superior contra la temperatura (H_{c2} vs. T). Otras medidas experimentales, como calor específico mostraba una transición tipo λ y en medidas de susceptibilidad magnética se observaba un pico justo en la temperatura donde se infería un ordenamiento magnético [5,6]. Estudios de difracción de neutrones y medidas magnéticas en $GdMo_6Se_8$ confirmaron la existencia de un ordenamiento de naturaleza antiferromagnética y posteriormente se confirmó la presencia de este tipo de ordenamiento en la mayoría de estos materiales [16]. La estructura magnética consiste en planos ferromagnéticos alternados antiferromagnéticamente en la subred de iones de RE en la dirección romboedral [111]. Este ordenamiento magnético (AFM) ocurre en la mayoría de estos sistemas muy por abajo de la temperatura crítica superconductor y en sistemas como $Er_{12}Mo_6S_8$ y $TbMo_6S_8$ se ha determinado un ordenamiento AFM más complejo [10]. Los boruros de rodio, por otra parte, mostraban características muy similares a las fases de Chevrel. En los sistemas compuestos por $RE = Gd, Tb, Dy$ y Ho únicamente se han observado ordenamientos magnéticos (AFM) sin trazas de superconductividad. El sistema $NdRh_4B_4$ es, sin duda, uno de los compuestos más interesantes de los superconductores antiferromagnéticos [17]. La aplicación de un campo magnético, al medir resistencia eléctrica contra temperatura produce un agudo incremento

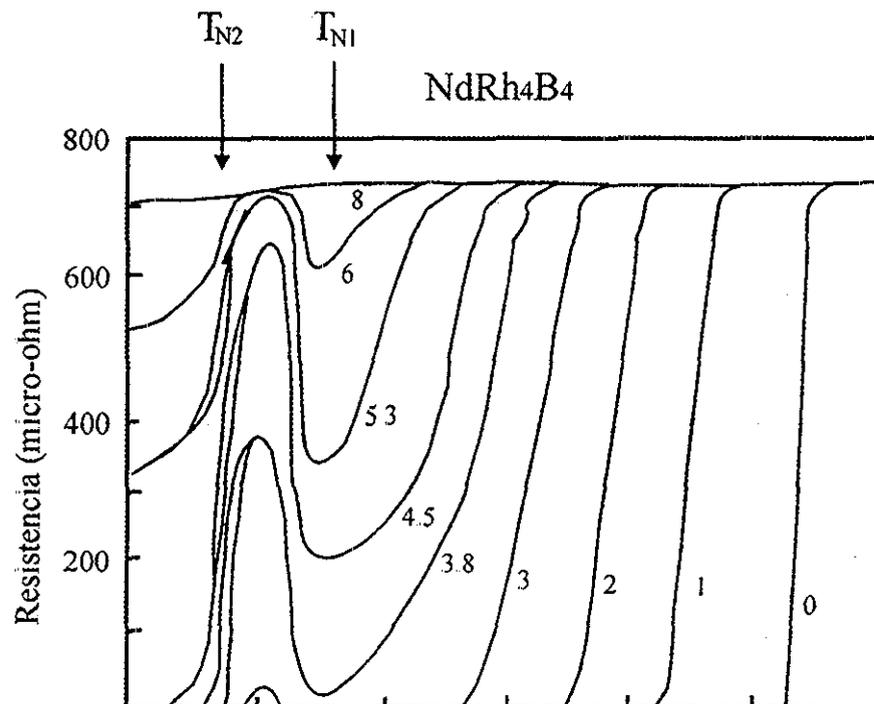


Figura 1.3 Resistencia eléctrica contra temperatura en $NdRh_4B_4$, sometido a campos magnéticos entre 0 y 8 kOe [17].

de la resistencia a alrededor de 1.3 K y un decrecimiento de la resistencia en la vecindad de 0.9 K, sugiriendo la existencia de dos ordenamientos antiferromagnéticos independientes (T_{N1} y T_{N2} en la figura 1.3). La presencia de dos transiciones magnéticas independientes en el mismo volumen de la sustancia fue confirmada con medidas de calor específico al observar dos anomalías tipo λ en la vecindad de la transición superconductor-estado normal. Estas anomalías se observan claramente en los datos de magnetoresistencia de la figura 1.3. En esta figura, la histéresis observada en ~ 0.9 K supondría una transición de primer orden (T_{N2}), mientras la ausencia de tal histéresis cerca de T_{N1} implicaría una transición de segundo orden. Las medidas de difracción de neutrones en $NdRh_4B_4$ indican que la fase magnética está constituida por una estructura antiferromagnética en la que los momentos magnéticos del Nd^{+3} están alternados y alineados paralela y antiparalelamente al eje c ; con una modulación sinusoidal a lo largo de la dirección $[100]$ y una longitud de onda de (λ) 46.5 Å en la fase magnética de alta temperatura (T_{N1}); mientras que en la fase magnética de baja temperatura (T_{N2}) se observó una $\lambda = 45.2$ Å en la dirección $[110]$ [18].

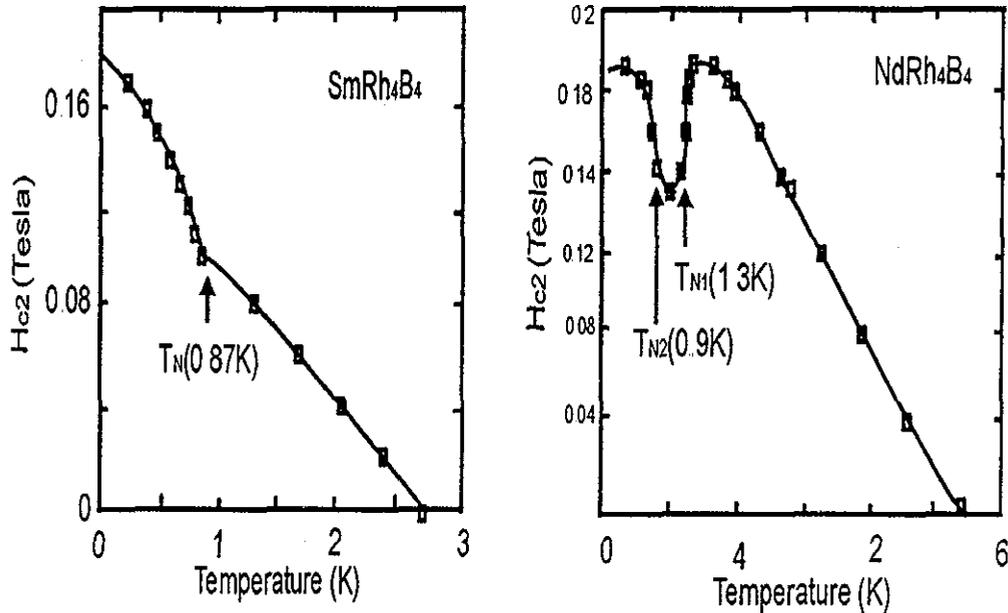


Figura 1.4 comportamiento anómalo del campo crítico superior (H_{c2}) en función de la temperatura en $SmRh_4B_4$ y $NdRh_4B_4$ [6,22].

Uno de los aspectos más interesantes desde el punto de vista microscópico de estos materiales es que no presentan un comportamiento universal en el campo crítico superior; $H_{c2}(T)$. El extremo de este comportamiento $H_{c2}(T)$, lo constituyen los compuestos de $SmRh_4B_4$ y $NdRh_4B_4$, tal como se observa en la figura 1.4. En estos sistemas se han encontrado incrementos y depresiones de los H_{c2} por abajo de la temperatura de Néel, T_N . Los estudios indican que tal comportamiento es resultado de la interacción entre superconductividad y magnetismo que operan alrededor de la temperatura de Néel.

En la figura 1.4, se observa como el $H_{c2}(T)$ se incrementa en el $SmRh_4B_4$ justo por abajo de la T_N (0.87 K). De manera contraria, el sistema basado en $NdRh_4B_4$ decrece rápidamente a $T_{N1} = 1.31$ K y posteriormente se incrementa en la segunda transición antiferromagnética (T_{N2}) que ocurre a 0.89 K. Esta depresión anómala del campo crítico superior entre T_{N1} y T_{N2} ha sido motivo de muchos estudios teóricos y experimentales con la finalidad de entender la coexistencia de ambos fenómenos colectivos (superconductividad y ordenamiento antiferromagnético, T_{N1} y T_{N2}) a escala microscópica. Varios modelos fenomenológicos y teorías microscópicas han sido sugeridas para explicar las propiedades

observadas en estos sistemas; sin embargo, el alcance de estas teorías no han sido del todo satisfactorias para explicar los mecanismos involucrados en estos complejos e interesantes sistemas[10,19].

Recientemente se ha descubierto una nueva clase de materiales que pueden ser clasificados como superconductores antiferromagnéticos, estos son los borocarburos cuaternarios con tierras raras. La mayoría de los miembros con tierras raras muestran ordenamientos AFM y en algunos se presenta la coexistencia de magnetismo y superconductividad. Existen marcadas diferencias en las propiedades electrónicas entre esta familia y las descritas en este capítulo, por tal motivo estos sistemas serán analizadas y descritos en subcapítulos posteriores.

I.3.2 Superconductores ferromagnéticos

La coexistencia de superconductividad y ordenamiento ferromagnético fue discutida inicialmente por Gor'kov y Rusinov (1964). Los primeros resultados experimentales realizados por Mattis et al [4] fueron muy atractivos en regiones donde estos dos tipos de ordenamiento pudieran coexistir. Sin embargo, las diferencias entre los resultados experimentales y teóricos fueron relacionadas con la fuerte interacción spin-orbital de los átomos introducidos como impurezas. Hasta aquí, los resultados experimentales sobre aleaciones binarias superconductoras impurificadas con iones magnéticos mostraron que el rompimiento de pares de Cooper estaba fuertemente asociada a la presencia de una red ferromagnética; excepto en el límite muy diluido, donde existe un acoplamiento débil de los momentos locales y los electrones de conducción.

La situación ha cambiado dramáticamente con el descubrimiento de los ternarios ErRh_4B_4 y HoMo_6S_8 , donde se ha observado la coexistencia de superconductividad y un ordenamiento ferromagnético en un estrecho intervalo de temperatura (~ 0.8 K). Recientemente, se ha encontrado la presencia de ambos fenómenos en cerámicas análogas al sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$; tal es el caso del sistema $\text{RERu}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10-x}$, donde se ha encontrado un ordenamiento ferromagnético a alta temperatura ($T_M \sim 185$ K) y una transición superconductor a más bajas temperaturas ($T_c = 30-40$ K) [20]. Estudios recientes en el borocarburo cuaternario $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ han encontrado que posee un ordenamiento ferromagnético débil a 1.3 K sin romper la superconductividad [21]. Se ha sugerido que los mecanismos en estos sistemas

son muy parecidos a los superconductores ternarios, donde en este caso, la superconductividad está confinada en los cúmulos de Ru-B y Mo-S.

En este apartado se analizan los resultados experimentales así como sus características electrónicas más importantes de los sistemas superconductores ferromagnéticos más estudiados en los últimos años; estos son: ErRh_4B_4 y HoMo_6S_8 . Estos dos materiales llegan a ser superconductores a una temperatura crítica T_{c1} ; sale del estado superconductor a una temperatura crítica más baja T_{c2} , y a alrededor de esta temperatura ocurre una transición ferromagnética ($T_{c2} \approx T_M$) y entre estas dos temperaturas críticas coexiste superconductividad y ordenamiento magnético. En la figura 1.5 se puede observar el típico comportamiento reentrante observado en medidas de susceptibilidad y resistividad como función de la temperatura en el sistema ErRh_4B_4 [22]. En la región donde el sistema reentra al estado normal (T_{c2}) es posible observar histéresis durante el ciclo de enfriamiento y calentamiento. En la misma figura se observan medidas de calor específico en la región donde sucede el ordenamiento magnético y superconductor en el mismo sistema. En la ruta de enfriamiento, la T_{c2} ocurre a alrededor de ~ 0.87 K y en el calentamiento se aprecia un agudo pico $T_{c2}(M)$ a alrededor de ~ 0.93 K; también se observa histéresis entre ~ 0.80 K y ~ 1.35 K, de la misma manera que se observan en las medidas de resistividad y susceptibilidad magnética. El agudo pico en las medidas de calor específico indica una transición de primer orden asociada al desarrollo de un ordenamiento ferromagnético de los momentos de Er^{+3} . La histéresis ha sido atribuida a la nucleación de dominios ferromagnéticos dentro de regiones superconductoras entre T_{c2} y ~ 1.35 K [22,23]. A una temperatura ligeramente superior a T_{c2} (1.1 K) se observa un “hombro” que ha sido atribuido a la formación de un estado sinusoidalmente modulado que coexiste con la superconductividad.

Los primeros estudios de neutrones de bajo ángulo realizados por Moncton et al. [24] en muestras policristalinas de ErRh_4B_4 ; revelaron la existencia de un pico magnético, que crece para luego extinguirse en un estrecho intervalo de temperatura (a alrededor de T_{c2}). Los datos fueron interpretados como fluctuaciones de un estado magnético oscilatorio en forma de espiral.

En este estado, la magnetización de los iones de las tierras raras tiene una dependencia sinusoidal sobre la distancia, con una longitud de onda de unos cuantos Amstrong.

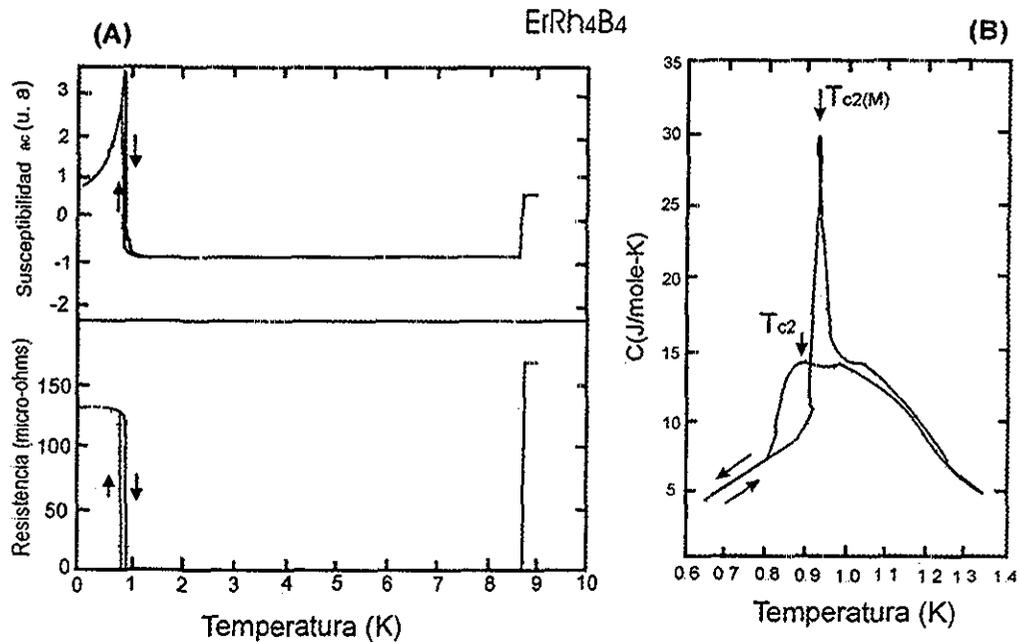


Figura 1.5 Susceptibilidad magnética, resistencia eléctrica y calor específico como función de la temperatura en el sistema $ErRh_4B_4$ [6,22].

Estos resultados mostraron que las regiones donde la superconductividad coexiste con el estado oscilatorio, parece estar intercalada con dominios ferromagnéticos normales (no superconductores), dando como resultado un estado espacialmente inhomogéneo. Estudios posteriores de difracción de neutrones en cristales simples de $ErRh_4B_4$, han revelado [25] que el estado magnético oscilatorio tiene una estructura magnética transversalmente polarizada, con una longitud de onda de alrededor de 100 Å, en el cual, la magnetización se propaga 45° de las direcciones [100] y [001]

En años recientes, diversos grupos de investigación han propuesto varias teorías con la finalidad de explicar los fenómenos de coexistencia, la mayoría tomando como base las interacciones electromagnéticas de los iones magnéticos y los electrones de conducción, algunas de estas teorías como los propuestos por Varma et al. [26], Matsumoto et al. [27] y Tachiki et al. [28,29], proponen que la interacción de los momentos magnéticos -con longitudes de onda grandes- es apantallada por las corrientes persistentes, conduciendo a un estado magnético oscilatorio, de tal modo que si existe una magnetización espontánea

dentro del superconductor, las super-corrientes apantallarán la magnetización, desplazándola una distancia que es del orden de la longitud de penetración de London (λ_L). Sin embargo, el proceso de apantallamiento deberá acompañarse por un incremento de la energía cinética de los electrones de conducción. El incremento de la energía cinética puede ser reducido si la magnetización desarrolla una modulación con una longitud de onda comparable a la longitud de penetración de London. Si esto se cumple, la superconductividad y el ferromagnetismo, sinusoidalmente modulado, podrían energéticamente coexistir en el mismo volumen de la sustancia. Es importante mencionar que el estudio de estos fenómenos sigue siendo un problema difícil y complejo de abordar, que seguirá motivando nuevas propuestas teóricas y estudios experimentales en las siguientes décadas.

1.4 Fermiones pesados: Aspectos fundamentales y materiales.

En este apartado abordaremos los conceptos físicos básicos de uno de los más interesantes y a la vez más complejos materiales que han sido denominados *fermiones pesados*. El concepto de *fermión pesado* ha sido referido a un numeroso grupo de materiales que contiene en su fórmula química básica elementos de las tierras raras o actínidos. La característica fundamental es que los electrones de conducción en estos sistemas poseen una masa efectiva (m^*) que es ciento de veces mayor que la masa del electrón libre (m_e). Estos materiales presentan superconductividad, magnetismo, ambos ó ninguno de estos estados electrónicos. El panorama general que desarrollaremos en este subcapítulo será conciso y restringido hasta donde sea necesario. Abordaremos algunas nociones básicas de los fermiones pesados y mostraremos algunas características electrónicas de los materiales más estudiados. Para una revisión más general, se referirán otros trabajos. En particular, los aspectos teóricos fundamentales han sido tratados por Grew y Steglich [30], también puede revisarse a T. Kasuya [31] y P. Fulde et al. [31a]. Una revisión experimental sobre estos materiales han sido presentados por G. R. Stewart et al. [32], Z. Fisk [33] y Nieuwenhuys [34].

1.4.1. Nociones básicas y origen de los fermiones pesados.

La designación de *fermiones pesados* o *electrones pesados* para materiales intermetálicos apareció por primera vez en el artículo de Steglich et al. [35] en 1979, al estudiar el compuesto CeCu_2Si_2 . Este sistema mostró superconductividad alrededor de 0.6 K y un coeficiente de calor específico ó constante de Sommerfeld (γ) de 2 o 3 ordenes de magnitud más grande que la de un metal normal a muy bajas temperaturas. En un principio estos resultados parecían ser inconsistentes ya que las mediciones experimentales realizadas en este sistema durante ese periodo variaban de muestra en muestra. No fue hasta 1983, cuando Ott y colaboradores [36] encontraron en el sistema UBe_{13} el segundo compuesto con características electrónicas similares al sistema CeCu_2Si_2 , con una constante de Sommerfeld muy elevada ($\sim 1000 \text{ mJ/mol-K}^2$) y una temperatura crítica superconductora a alrededor de 0.9 K. Un año después Stewart et al. [37] observaron en el sistema UPt_3 una transición antiferromagnética seguida de una transición superconductora, así como la característica de fermión pesado. Estos resultados mostraron que la superconductividad, en estos sistemas, no era un caso caprichoso y que en realidad el estado base de los fermiones pesados, y el desarrollo de la superconductividad era probablemente, un caso común en compuestos intermetálicos con electrones f .

En 1984, diferentes grupos de investigadores reportaron en NpBe_{13} [38], UZn_{17} [39] y UCd_{11} [40] características de fermiones pesados, los cuales sólo mostraban ordenamiento magnético sin la presencia de superconductividad.

Otros sistemas como CeAl_3 y UCu_5 no muestran superconductividad ni ordenamiento magnético, pero sí comportamientos de fermión pesado [32]. La naturaleza del magnetismo, su ausencia y la coexistencia con la superconductividad sigue generando expectación e investigación en el terreno teórico-experimental y hasta el momento no hay una explicación sólida de los mecanismos asociados a estos estados electrónicos conectados con la gran masa efectiva que poseen los electrones de conducción en estos sistemas.

Como hemos mencionado, la característica principal que define los materiales llamados fermiones pesados es su elevada constante de Sommerfeld, la cual, está relacionada con la masa efectiva (m^*) que poseen los electrones del sistema y que puede ser hasta 1000 veces mayor que la masa del electrón libre (m_e).

La masa efectiva de estos materiales es inferida del coeficiente gamma de la contribución electrónica del calor específico a bajas temperaturas, esto es:

$$C_p = \gamma T + \beta T^3 \quad (1.4.1)$$

El primer término es la contribución electrónica al calor específico a bajas temperaturas; donde γ es la constante de Sommerfeld o coeficiente de calor específico electrónico y el segundo término está asociado a las vibraciones de la red y se vuelve despreciable a medida que la temperatura disminuye. Para un gas de electrones libres (metal), el coeficiente de calor específico γ , es proporcional a la densidad de estados electrónico al nivel de Fermi, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\gamma = \frac{1}{3} \pi^2 N(E_F) K_B^2 \quad (1.4.2)$$

en donde K_B es la constante de Boltzman y $N(E_F)$ es la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi. Realizando un ajuste lineal de los datos experimentales de calor específico y aplicando la ec (1.4.1) es posible extraer la constante γ . Por otro lado tenemos que la densidad de estados electrónicos es proporcional a la masa efectiva electrónica, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$N(E_F) = \frac{m^* K_F}{\hbar^2 \pi^2} \quad (1.4.3)$$

Donde K_F es la vector de Fermi, m^* es la masa efectiva de los electrones y \hbar es la constante de Planck. En estos materiales con masas efectivas altas; la dependencia del calor específico con la temperatura esta acompañada por anomalías en otras propiedades físicas, tales como: susceptibilidad magnética, resistividad eléctrica, poder termoeléctrico, etc. Un comportamiento característico del calor específico se puede observar en la figura 1.6 en los sistemas $CeCu_2Si_2$ y UCd_{11} . Como se puede observar, el calor específico es altamente dependiente de la temperatura y el valor de C_p/T llega a ser dos o tres ordenes de magnitud más grande que el de los metales ordinarios en la región de bajas temperaturas. La susceptibilidad magnética $\chi(T)$ a bajas temperaturas, presenta valores grandes; por ejemplo, $CeCu_2Si_2$, UCd_{11} y UPt_3 tienen 8×10^{-3} , 45×10^{-3} y 6.9×10^{-3} emu/mol G, respectivamente. En la región paramagnética los valores de susceptibilidad llegan a ser dos o más órdenes de magnitud más grande que la observada en metales (típicamente del orden de 0.3 a 1×10^{-6}), además, el comportamiento en los fermiones pesados generalmente sigue la ley de Curie-

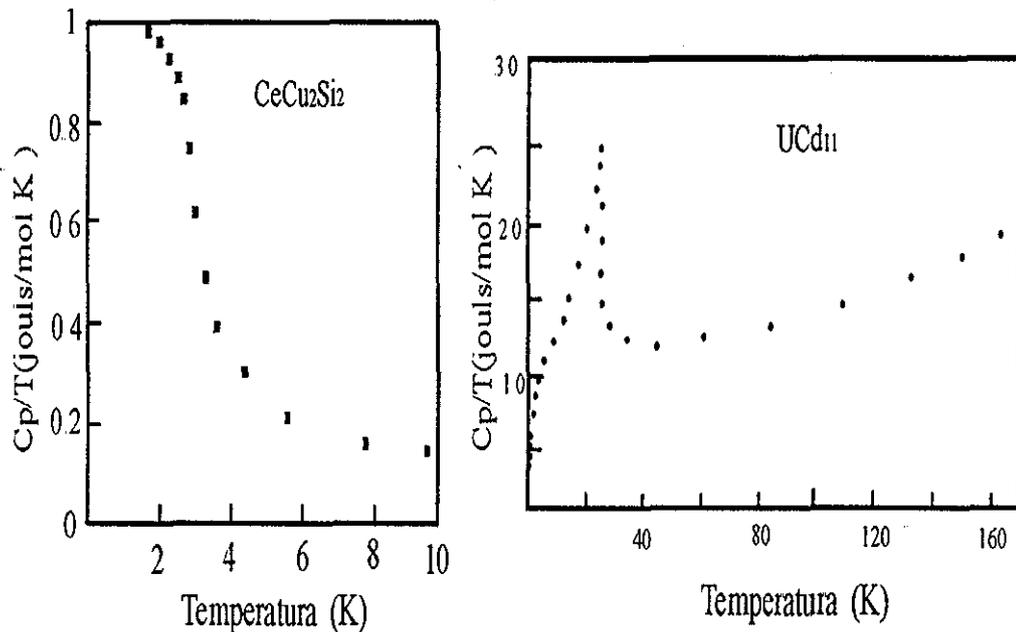


Figura 1.6 Calor específico dividido por la temperatura a bajas temperaturas en $CeCu_2Si_2$ y UCd_{11} . Se observa un incremento del calor específico a bajas temperaturas el cual denota el comportamiento típico de un fermión pesado [8,33].

Weiss y los momentos efectivos son cercanos a los determinados por los átomos libres en su estado base.

La resistividad en muchos de estos sistemas llega ser dos ordenes de magnitud superior que la del sodio y un orden de magnitud más grande que la del paladio. Además, en casi todos los compuestos que exhiben comportamiento de fermión pesado, la resistividad medida desde temperatura ambiente se incrementa conforme decrece la temperatura (una excepción son los compuestos UAl_2 y UPt_3). Es común observar en muchos de estos sistemas, en un régimen intermedio de temperatura ($10\text{ K} < T < 300\text{ K}$), un máximo en la resistividad. Este aumento de las dispersiones en esta región ha sido atribuido a un efecto tipo “red de Kondo” [32] y es comúnmente observado en aleaciones intermetálicas de cerio ($CeCu_2Si_2$, $CeCu_4Al$, $CeCu_6$, $CeAl_3$, etc), uranio (UCd_{11} , UZn_{17} , UPd_2Al_3 , UNi_2Pd_3 etc), entre otros [34,41,42].

Tabla 1.2. Propiedades físicas de algunos sistemas que presentan comportamiento de fermión pesado [8, 32, 33, 34, 41, 42].

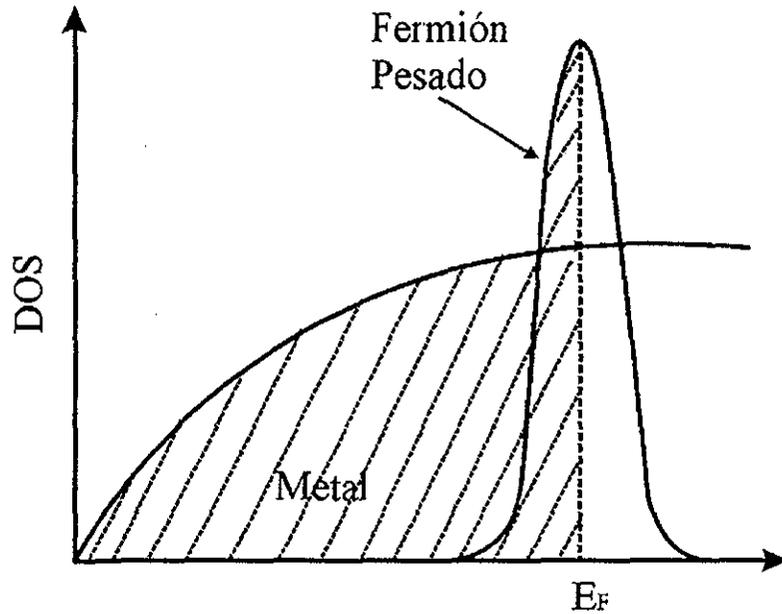
Compuesto	T_c (K)	T_N (K)	Θ (K)	μ (μ_B)	γ (mJ/mol K ²)
CeAl ₃			-43	1.62	1600
CeCu ₆			-88	1.68	1300
NpBe ₁₃		3.4	-42	1.76	3000
UBe ₁₃	0.85	8.8	-70	3.1	1100
UCd ₁₁		5.0	-23	3.1	840
UPt ₃	0.43	5.0	-200	1.9	450
UZn ₁₇		9.7	-250	4.5	500
CeCu ₂ Si ₂	0.65	0.7	-140	1.6	1000
URu ₂ Si ₂	1.3	17.5			180
UNi ₂ Al ₃	1.0	4.6			120
UPd ₂ Al ₃	1.0	14.0			150

T_c (Temperatura crítica superconductor), T_N (Temperatura de Néel), Θ (Temperatura de Weiss) μ (Momentos efectivos calculados) γ (Coeficiente del calor específico)

En la tabla 1.2 se muestran algunos parámetros físicos deducidos de medidas experimentales de algunos de los compuestos más estudiados y que tienen un comportamiento de fermión pesado

En los sistemas que presentan características de fermiones pesados la densidad de estados $N(E_F)$ es estrecha y pronunciadas al nivel de Fermi y es producto de una hibridación de los electrones f con los electrones de conducción. En la figura 1.6 se muestra esquemáticamente la densidad de estados para un metal normal y un sistema que presenta características de fermión pesado. Aquí, los electrones en estas bandas pronunciadas y estrechas al nivel de Fermi dominarán las propiedades físicas en estos sistemas. Además, cálculos de estructuras de bandas en estos materiales sugieren que las interacciones de muchos cuerpos entre los electrones son los responsables de los fenómenos asociados a los electrones pesados. Se ha sugerido que otro origen de esta característica en la densidad de estados a nivel de Fermi proviene de fluctuaciones de valencia y de modelos del tipo "red-Kondo"[32]; ambas involucran en muchos casos, como hemos mencionado, la hibridación de los electrones f y los estados electrónicos de la banda de conducción.

Hasta ahora no hay una descripción completa, desde el punto de vista teórico, que sea satisfactoria, pero generalmente se cree que conceptos tales como el modelo de Kondo son capaces de describir, al menos parcialmente, algunas de las propiedades físicas observadas



1.7 Densidad de estados (DOS) de un fermión pesado y la de un metal normal. Se observa la banda ocupada (achurada), estrecha y muy pronunciada al nivel de Fermi (E_F) [14].

de estos inusuales materiales con electrones f , que hacen aumentar la masa efectiva de los electrones en estos sistemas

1.5 Superconductividad y magnetismo en borocarburos intermetálicos cuaternarios, $RENi_2B_2C$

En 1994 Nagarajan et al. [7] reportaron superconductividad en los sistemas YNi_4BCo_2 e $YNi_3B_3Co_1$. Este descubrimiento fue sorprendente ya que mostraban una débil señal diamagnética por arriba de 10 K en sistemas con alto contenido de níquel y bajas concentraciones de carbono. Meses después Cava et al. [43,44,45] descubrieron un nuevo grupo de aleaciones intermetálicas basadas en tierras raras, metal de transición, boro y carbono; $RENi_2B_2C$ (RE = Tierra rara, Y; T = Ni, Rh, Pd, Pt). Esta familia de sistemas intermetálicos atrajo mucho la atención debido a que mostraban temperaturas de transición superconductoras tan altas como las observadas en las aleaciones intermetálicas del tipo A-15 (ejemplo Nb_3Ge con $T_c = 23.2$ K). Además, resultaron novedosos e interesantes ya que algunos de estos sistemas con tierras raras mostraban superconductividad y magnetismo,

reminiscentes de los boruros de rodio con tierras raras (RRh_4B_4) y las fases de Chevrel (RMo_6S_8), con la novedad de que ambos fenómenos se presentan en una escala de temperaturas más elevadas. Inicialmente, los fenómenos observados en estos materiales motivaron una gran cantidad de investigaciones en el área experimental. Sin embargo, la rica variedad de efectos físicos asociados a la serie $RENi_2B_2C$ ha excedido las expectativas iniciales. En este punto, la serie de borocarburos contienen muchas características físicas que han sido tópicos individuales y que han mantenido el interés en la física del estado sólido por los últimos años; la gran diferencia es que aquí muchas de estas características están encerradas en una sola estructura cristalina. Las características físicas incluyen, como ya hemos mencionado, superconductores magnéticos, metamagnetismo, comportamiento de fermión pesado, comportamiento de valencia intermedia; además fenómenos exóticos como: superconductividad doble reentrante, simetría cuadrada de vórtices, fonones de baja energía y anidamientos en la superficie de Fermi, entre otros fenómenos muy singulares [46, 47]. En este apartado revisaremos someramente las características estructurales y algunas de las propiedades físicas más estudiadas en estos interesantes compuestos

1.5.1 Consideraciones estructurales.

Estos sistemas cuaternarios mostraron una rica variedad de posibles modificaciones a la estructura original, la cual se determinó como una variante a la estructura tetragonal tipo $ThCr_2Si_2$ que es estabilizada con la incorporación de carbono, formando capas definidas de RE-C y Ni-B (ver Fig 1 8). Vale la pena mencionar que esta estructura es análoga a las cerámicas superconductoras de alta T_c , en cuanto a que están construidas por capas, con un *apilamiento estructural anisotrópico con $3a \sim c$* (parámetro de red a y c del grupo espacial $I4/mmm$). Ha sido de interés realizar modificaciones estructurales en estos sistemas intermetálicos y observar las propiedades electrónicas al insertar planos de RE-C. En las cerámicas de alta T_c el resultado a estas modificaciones produjo un aumento en la temperatura crítica superconductor; por ejemplo, el compuesto $Bi_2(SrCa)_3Cu_2O_{8+x}$ con dos capas de CuO_2 es superconductor con $T_c=90$ K al adicionar otra capa de CuO_2 la T_c aumenta a 110 K la fórmula química cambia a $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$. En estos sistemas intermetálicos cuaternarios, los primeros intentos en la modificación de la estructura no han

generado resultados satisfactorios en relación con el aumento de la T_c . La modificación estructural más simple, como hemos mencionado, es la incorporación de una capa de RE-C, cuya notación sería $(REC)_nNi_2B_2$; y el apilamiento estaría construido de tetraedros de NiB_4 separadas por n capas de RE-C. Inicialmente, el sistema con $n=2$ fue descubierto como un subproducto de la fase $Lu(1:2:2:1)$ (Fig 1 8A y B) [49]. El sistema $LuNiBC$ fue sintetizado y mostró una temperatura crítica de $T_c \sim 1.9$ K [48]. Posteriormente, Rukang et al. [51] prepararon otros miembros de esta serie homóloga con $(YC)_n(Ni_2B_2)$ $n=2$ y 3, sin encontrar superconductividad hasta 4.2 K. De esta manera se ha especulado que un requisito para la existencia de superconductividad en estos sistemas es el contacto cercano entre las capas de Ni_2B_2 . Otros sistemas en los que se ha mostrado interés, en cuanto a la estructura y al comportamiento electrónico, lo constituyen los boronitruros de lantano y níquel; $(LaN)_nNi_2B_2$. La estructura de estos compuestos es tetragonal centrada en el cuerpo, homólogos a los $(RC)_n(Ni_2B_2)$ con $n = 2$ y 3, y consisten de capas de Ni_2B_2 separadas por n capas de LaN ó YN [52]. Entre estos sistemas se ha encontrado superconductividad en $La_3Ni_2B_2N_3$ ($T_c = 12$ K), donde 3 capas de LaN con estructura tipo sal de roca están separadas por capas de Ni_2B_2 . El compuesto con 2 capas (tipo $LaNiBN$) no mostró superconductividad hasta 4.2 K. Por otro lado, la sustitución total de Ni por otro elemento ha mostrado superconductividad a ~ 11 K en compuestos con la fórmula química de $La(Pt,Au)_2B_2C$ [53,54]. Una cuestión interesante y que hasta el momento sigue generando dudas en torno a la estructura responsable de la superconductividad ocurre en el sistema Y-Pd-B-C, ($T_c = 23$ K), inicialmente reportada por Cava et al [45]

Los estudios iniciales de rayos-x en el sistema multifásico Y-Pd-B-C mostraron que las composiciones con más alta T_c tienen la composición $YPd_5B_3C_{0.3}$. Del mismo modo se especuló si otras composiciones serían las responsables de la superconductividad [55]

Zandbergen et al. [56], usando microscopía de transmisión de alta resolución (HREM), trataron de encontrar, en el sistema multifásico, la composición responsable de la superconductividad, sugiriendo que la composición YPd_2BC podría ser la responsable de la señal superconductor ya que mostraba una morfología en plaquetas similares a las obtenidas en cristales simples de sus homólogos producidos por el método del fundente (flux growth). Sin embargo, S. Ikeda et al. [57] utilizando la misma técnica (HREM), en

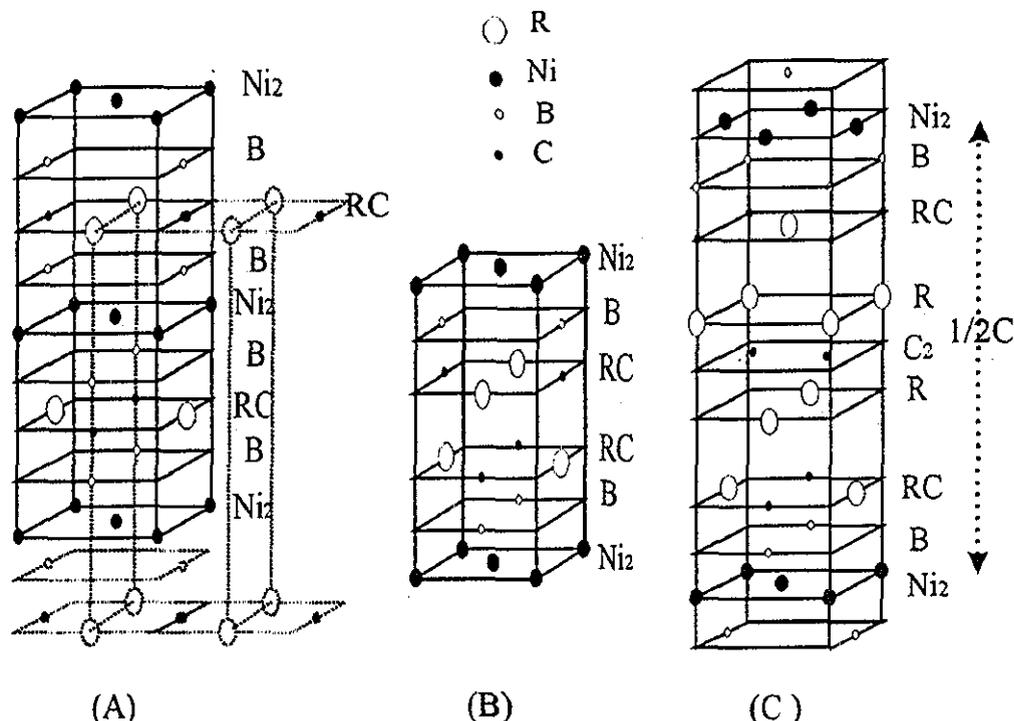


Figura 1.8 Representación esquemática de las estructuras de diferentes miembros de las series $(RC)_n(NiB)_m$: (A) RNi_2B_2C , (B) $RNiBC$, y (C) R_2NiBC_2 [48]

encontraron que la simetría de la distribución de las intensidades junto a las condiciones de reflexión $h+k+l=2n$ correspondían a la estructura tetragonal centrada en el cuerpo, con grupo espacial $I4/mmm$, correspondiente a la fase 1:2:2:1.

Recientemente, utilizando técnicas de microanálisis en microgranos de la muestra se encontró que la fase responsable de la superconductividad a 23 K tiene la composición $YPd_2B_2C_x$, con estructura tetragonal del tipo $LuNi_2B_2C$ [58] En torno a este sistema se siguen realizando estudios, que seguramente va a seguir generando controversias en tanto no se produzca un cristal simple y muestre que las propiedades físicas correspondan a las previamente caracterizadas en policristales. Vale la pena mencionar que la gran mayoría de los sistemas basados en níquel han sido sintetizados y estudiados cristalográficamente en forma de cristal simple; sin embargo, cristales simples con otros elementos de transición, tales como cobalto, renio, platino y rutenio han sido difíciles de sintetizar y de producir como fases puras tanto en forma policristalina como un cristal simple, por lo que sus propiedades físicas no han sido del todo estudiadas.

Como podemos apreciar, según se ha descrito en esta sección, estos sistemas representan una gran variedad de nuevos materiales, con un espectro muy variado de propiedades físicas, que podrían desempeñar los nuevos dispositivos (alambres, magnetos, SQUIDS, uniones Josephson, etc.) que requiere los nuevos retos tecnológicos.

1.5.2 Magnetismo y superconductividad en $RENi_2B_2C$

Una característica interesante en la familia de los borocarburos es que las transiciones magnéticas y superconductores ocurren casi a la misma temperatura y para el caso de los sistemas que no son superconductores, las transiciones son demasiado altas como para que las interacciones entre los primeros vecinos (electrones $4f$) jueguen un papel importante en estos sistemas (superintercambio y dipolares) La temperatura de ordenamiento magnético en los borocarburos se presenta entre 1.5 K en $TmNi_2B_2C$ y hasta 19 K en $GdNi_2B_2C$ [58]. Estos resultados y la rica variedad de estructuras magnéticas que presentan los borocarburos, insinuaron que la interacción de intercambio dominante entre los momentos magnéticos de las tierras raras es del tipo RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida) mediada a través de los electrones de conducción. Los primeros resultados experimentales sugirieron que los momentos magnéticos de las tierras raras interactúan principalmente con los electrones de conducción. Este resultado mostró interés, desde un punto de vista básico, ya que los electrones de conducción no están magnéticamente aislados, por el contrario, estos son polarizados y utilizados para que el ordenamiento magnético se lleve a cabo. Lo sorprendente es que los electrones superconductores no sufren perturbación vía-rompimiento de pares (pair breaking) durante este mecanismo de ordenamiento magnético, por el contrario, todo parece indicar que el ordenamiento magnético (antiferromagnetismo) es una condición necesaria para que el apareamiento de electrones se realice en los borocarburos que presentan superconductividad.

En esta sección, abordaremos que tipo de ordenamiento y que estructura magnética se desarrolla en estos sistemas, además, empezaremos por describir desde un punto de vista general en que consiste la interacción RKKY, sin embargo, para una comprensión más completa se podrá consultar una extensa bibliografía que ha sido publicada las últimas décadas. Particularmente, pueden revisarse aspectos teóricos en D.C. Mattis [59], B. Coqblin [60], B. Martin [61], entre otros.

1.5.2.(a) Interacción de intercambio RKKY.

Debido a que los electrones de la capa $4f$ en las tierras raras tienen una extensión espacial más limitada que los electrones de las capas externas ($5s$, $5d$ y $6s$), el traslape directo de capas $4f$ con sus vecinos sólo se realizará en estructuras muy compactas, es decir, en estructuras donde la distancia RE-RE sea muy cercana (~ 2 a 3 \AA , en estructuras hexagonales compactas, Gd-Tm). En la familia de compuestos aquí estudiados, la distancia entre los iones de las tierras raras es relativamente grande ($\sim 10.6 \text{ \AA}$). Se puede deducir que el *intercambio directo* entre los iones responsables del ordenamiento magnético no funciona en estos sistemas. Sin embargo, los primeros resultados experimentales en estos sistemas intermetálicos mostraron que las interacciones magnéticas dominantes son del tipo RKKY (intercambio indirecto), donde se ha observado ordenamiento magnético de largo alcance con excitaciones magnéticas coherentes (ej antiferromagnetismo). En estos sistemas los momentos magnéticos localizados ($4f$) polariza a los electrones de conducción -debido a la interacción de intercambio RKKY- y este efecto es el mecanismo que conduce al ordenamiento magnético.

El Hamiltoniano RKKY puede escribirse de manera análoga al Hamiltoniano de Heisenberg para espines, esto es:

$$\hat{H} = -2 \sum_{i,j} J_{ij} (S_i \cdot S_j) \quad (1.5.1)$$

La sumatoria se aplica para todos los pares de las tierras raras y electrones itinerantes (conducción) $\langle i,j \rangle$, S_i denota los operadores del espín y se aplica para el momento del espín de los iones $\langle i,j \rangle$, J_{ij} es el tensor de intercambio ó acoplamiento y representa tres clases de interacción; solo entre iones $4f$, entre iones $4f$ y electrones itinerantes y entre electrones itinerantes. Para el caso del acoplamiento indirecto RKKY, el tensor J_{ij} , no es constante, sino que éste varía con la distancia entre los iones de las tierras raras. Es importante señalar que la deducción y comprobación de este tipo de intercambio requirió de un trabajo teórico muy elaborado, en donde la polarización de la función de onda de los electrones de conducción se investigó explícitamente por la teoría de la perturbación sobre electrones itinerantes. Además, los cálculos completos tuvieron que derivar las expresiones para; $\chi(q)$ y $J(q)$, (susceptibilidad del espín y la constante de intercambio dependientes del vector de onda). La derivación de estos parámetros es un problema complejo y fue

deducido satisfactoriamente por Ruderman, Kittel, Kasuya y Yosida (1956-57) y posteriormente discutido por Overhauser (1963) Los resultados fueron comprobados experimentalmente en sustancias simples y, además explicó muchas clases de ordenamientos magnéticos principalmente en aleaciones intermetálicas donde están involucrados electrones $4f$. El trabajo mostró que la polarización de los iones magnéticos se alterna con el incremento de la distancia pero su amplitud decrece como $(R_i-r)^{-3}$ [61]. De acuerdo a Jensen y Mackintosh [62], el acoplamiento de intercambio puede escribirse en su forma más simple como:

$$J(R) = 12\pi\nu |j_0|^2 \bar{N}(E_F) \frac{\text{sen}(2K_F R) - 2K_F R \cos(2K_F R)}{(2K_F R)^4} \quad (1.5.2)$$

Aquí, ν es el número de electrones de conducción por ion, $|j_0|$ es la integral de intercambio efectivo por ion, $\bar{N}(E_F)$ es el exceso de electrones con espín-hacia arriba (debido al desdoblamiento de la banda con espín hacia arriba y espín hacia abajo) y K_F es el vector de onda de Fermi. La intensidad del acoplamiento (J) es oscilatoria y toma longitudes de hasta R^{-3} . De aquí, se deduce que la naturaleza de la interacción RKKY es de largo alcance y tiene un comportamiento oscilatorio que decae con la distancia. La interacción de intercambio RKKY deducida de la ec. 1.5.2, no toma en consideración la influencia del momento angular total J , ya que esta ecuación es deducida de un hamiltoniano para espines (ec. 1.1.1), sin embargo, para compensar este hecho, se multiplica el lado derecho de la ecuación por el factor de deGennes $DG = (g_J - 1)^2 J(J+1)$.

A diferencia de los miembros magnéticos de los superconductores cerámicos de alta T_c ($\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ con RE = Nd, Sm, Er, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb), donde el ion magnético no afecta la superconductividad ($T_c \sim 90$ K) [62a]; en los borocarburos se ha observado la coexistencia/competencia de superconductividad y magnetismo. En una gran mayoría de sistemas intermetálicos con tierras raras,—donde impera la interacción RKKY— el ordenamiento más estable es de tipo antiferromagnético (AFM) ocasionado principalmente por los electrones $4f$. Algunos modelos relativamente sencillos han demostrado que la interacción RKKY, conduce a una dependencia lineal de la temperatura de ordenamiento antiferromagnético, T_N , con dos términos: el acoplamiento de intercambio $J(R)$ y el factor de deGennes, de acuerdo a la siguiente relación:

$$K_B T_N \propto \frac{2}{3} \mathfrak{I}(Q)(g_J - 1)^2 (J + 1) \quad (1.5.3)$$

Aquí, $\mathfrak{I}(Q)$ es el máximo valor del acoplamiento de intercambio, el cual es la transformada de Fourier del intercambio indirecto $J(d_{RE-RE})$, y que exhibe un decaimiento oscilatorio como función de la distancia entre los iones R , (d_{RE-RE}); K_B es la constante de Boltzmann y el último término es el factor de deGennes. El tipo de ordenamiento magnético depende del vector de onda q (este vector es deducido de la $\chi(q)$ para un gas de electrones itinerantes polarizados en un espacio no-uniforme [64a]), por ejemplo; existe un ordenamiento ferromagnético cuando $q=0$, ahora bien, si $q \neq 0$, el ordenamiento puede ser el de un antiferromagnetismo simple, sinusoidal ó inclusive más complejo. De manera similar, la depresión de la temperatura crítica superconductor se debe a las dispersiones de espines desordenados por impurezas paramagnéticas y está descrita por la teoría de Abrikosov-Gor'kov (descrita en el cap.3.2, ec. 3.4). La siguiente aproximación se ha deducido para momentos magnéticos sin correlacionar:

$$\Delta I_c \propto -\mathfrak{I}_{s-J}^2 N(E_F) DG \quad (1.5.4)$$

Si $\mathfrak{I}(Q)$, \mathfrak{I}_{s-J}^2 y si $N(E_F)$ en ambas ecuaciones varían ligeramente a través de la serie $RENi_2B_2C$ con RE =tierras raras; entonces, T_N y T_c , deberán tener una dependencia lineal con el factor de deGennes (DG) [63a]

La figura 1.9 muestra los valores teóricos y experimentales de las transiciones magnéticas y superconductoras de la serie $RENi_2B_2C$, aplicando las relaciones 1.5.3 y 1.5.4, respectivamente. Los puntos llenos en la figura indica los datos experimentales y los puntos vacíos unidos con líneas interrumpidas muestran los valores teóricos calculados de acuerdo al escalamiento de deGennes. Los valores experimentales correlacionan muy bien con las predicciones del modelo, del cual, se infiere que el mecanismo responsable de las transiciones magnéticas a relativamente alta temperatura es *intercambio indirecto RKKY*, las desviaciones a las predicciones del modelo de algunos iones de las tierras raras provienen de otros efectos asociados a la naturaleza de los iones, tales como fluctuaciones de valencia, efectos de campos cristalinos (ECC), etc.

Es importante mencionar que de acuerdo al escalamiento de deGennes la superconductividad es esperada en los elementos más ligeros de esta familia de borocarburos.

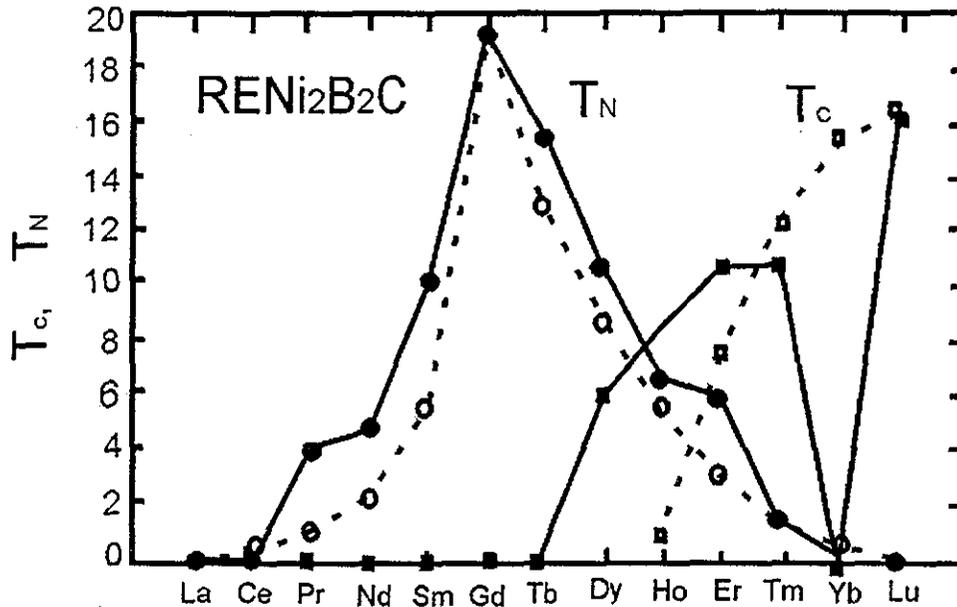


Figura 1.9 Transiciones magnéticas y superconductoras (T_N , T_c) para la serie $RENi_2B_2C$. Los puntos llenos son los valores de T_N (\bullet) y T_c (\blacksquare) extraídos de medidas experimentales mientras que los puntos vacíos son los valores de T_N (\circ) y T_c (\square) esperados de acuerdo al escalamiento de DG [46].

Sin embargo, los cálculos de estructura de bandas [63] han explicado razonablemente bien la ausencia de la superconductividad en los sistemas que contienen elementos ligeros; ésta ha sido asociada a una reducción de la densidad de estados al nivel de Fermi, provocada por la reducción de los ángulos Ni-B-Ni. Por otro lado, la espectroscopía por absorción de rayos-x [64], contradice los resultados de estructuras de bandas ya que estos datos no revelaron variaciones significativas en la densidad de estados cercana al nivel de Fermi en toda la serie de borocarburos. Otros estudios, como los de calor específico [65] han encontrado que la densidad de estados se ve afectada cuando se sustituye gradualmente elementos que van desde el Gd hasta La, mientras que la densidad de estados al nivel de Fermi permanece sin alterarse cuando se sustituye elementos con las tierras raras más pesadas (Tb a Lu). Así, se ha concluido que la ausencia de la superconductividad en compuestos con elementos ligeros de las tierras raras pudiera ser atribuido a efectos de estructura de bandas mientras que la depresión de la superconductividad con elementos de tierras raras pesadas es principalmente debido a efectos de rompimiento de pares

superconductores. Sin embargo, los compuestos Tb,Yb(1:2:2:1) no muestran una correlación entre la T_c y el escalamiento de deGennes. En estos sistemas se esperaba una temperatura crítica superconductor de a alrededor de 2 y 12 K, respectivamente.

La ausencia de T_c en Tb(1:2:2:1) ha sido atribuida a un ferromagnetismo débil [66] y se ha sugerido que en Yb(1:2:2:1) existe un cambio de valencia en el ion Yb produciendo la ausencia de la superconductividad a bajas temperaturas. Las medidas de calor específico en este último sistema han demostrado que el comportamiento es de un fermión pesado moderado, con un valor de $\gamma \sim 200$ mJ/mol-K [67]. Otros sistemas, tal como el LaNi₂B₂C, no han mostrado superconductividad aún cuando la estructura de bandas y la distancia Ni-Ni es muy similar a la del Lu(1:2:2:1) ($T_c = 16$ K); en otros como el PrNi₂B₂C se esperaría superconductividad a alrededor de 3.5 K, de acuerdo a la tendencia de las distancias Ni-Ni en toda la serie de esta familia. La ausencia de la superconductividad en compuestos con elementos ligeros sigue generando controversias y se ha sugerido realizar más trabajo experimental, sobre todo en monocristales, con la finalidad de esclarecer los mecanismos responsables de la ausencia de la superconductividad.

Los compuestos RENi₂B₂C, con excepción del Ce e Yb exhiben una amplia variedad de estructuras magnéticas. Es importante señalar que estos datos magnéticos han sido interpretados en términos de fluctuaciones de onda, que a grosso modo forman un estado, donde la magnetización es sinusoidalmente modulada en ciertas direcciones de la estructura cristalográfica. Al final del capítulo se muestra la tabla 1.3 donde se resume el tipo de estructura magnética, el momento magnético, la dirección de fácil magnetización, así como la T_c y la T_N con los diferentes iones de las tierras raras en el sistema tetragonal I4/mmm; los datos fueron extraídos por difracción de neutrones [68].

1.5.2. (b) Estructura magnética en (Ho,Dy,Pr)Ni₂B₂C.

Los sistemas basados en holmio y disprosio presentan las características más novedosas de esta familia. El primero presenta el fenómeno de superconductividad doble reentrante; donde el material en el estado superconductor entra al estado normal y al seguir disminuyendo la temperatura, el material reentra al estado superconductor a una segunda temperatura crítica. El compuesto con disprosio es de los pocos materiales en la naturaleza donde la superconductividad se presenta en un estado magnéticamente ordenado ($T_N > T_c$).

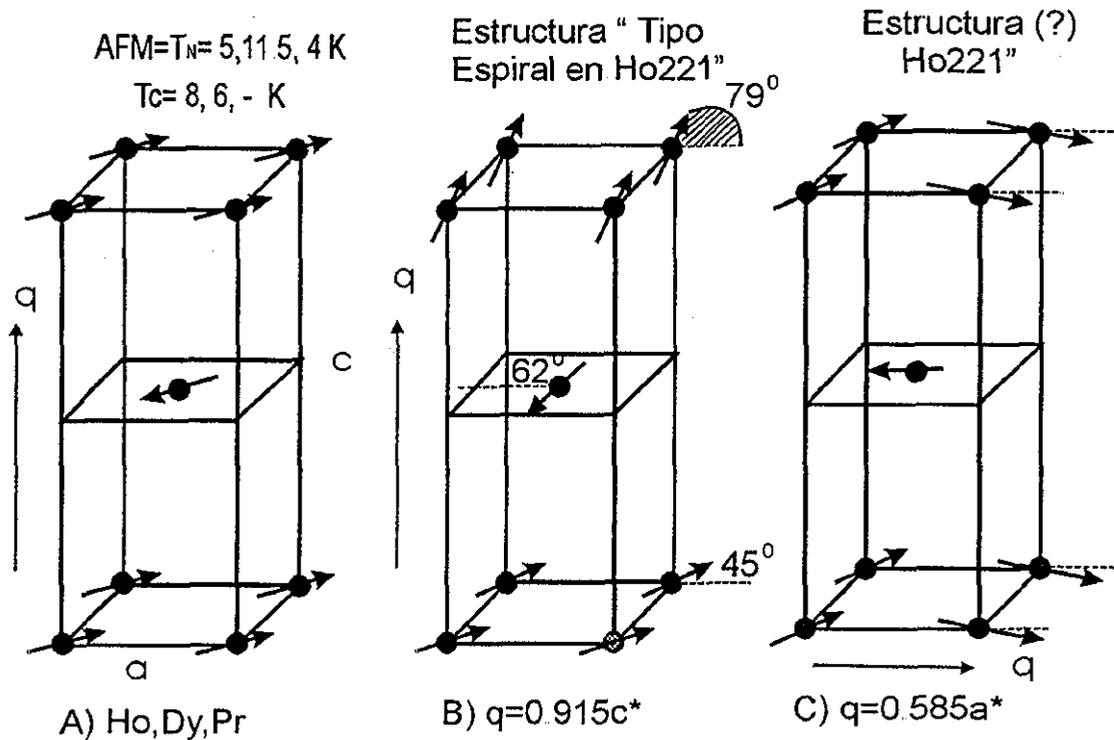


Figura 1.10. A) Estructura magnética en $(\text{Ho,Dy,Pr})\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$. Difracción de neutrones resolvieron una estructura que consiste en capas ferromagnéticas de espines a lo largo de la dirección $[110]$ acopladas antiferromagnéticamente a lo largo del eje c . T_N (AFM) y T_c son la temperatura de Néel y la temperatura superconductor observada para cada uno de estos sistemas, respectivamente B) y C) Muestran las otras dos estructuras magnéticas que se desarrollan en el sistema de $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$. q denota la dirección de propagación de la onda en el espacio recíproco en unidades de $2\pi/a$ [68]

El compuesto basado en praseodimio, no es superconductor. Además, los estudios por neutrones revelaron una transición a 4 K con una estructura magnética similar a la del holmio y disprosio; sin embargo, se sabe muy poco de su naturaleza magnética debido a la gran inestabilidad química que presenta en policristales y a la dificultad de producir monocristales. Estos tres sistemas presentan la misma estructura magnética, que consiste en planos ferromagnéticos a lo largo del plano a - b acoplados antiferromagnéticamente a lo largo del eje c . Uno de los primeros sistemas que se investigó ampliamente por neutrones fue el compuesto basado en holmio, debido a la superconductividad doble reentrante que presenta este material. La estructura magnética de la figura 1.10(A) fue derivada del espectro de difracción de neutrones a bajas temperaturas y muestra el arreglo magnético de

los espines que es similar a los tres sistemas mencionados. En esta estructura ($I4/mmm$) los momentos magnéticos están acoplados ferromagnéticamente en el plano basal de la estructura tetragonal, estas capas del plano basal se apilan antiferromagnéticamente con el átomo central de la estructura, a lo largo del eje c . El eje de fácil magnetización se encontró en el plano a - b y medidas posteriores de magnetización sobre monocristales confirmaron que los momentos magnéticos están sobre la dirección $[110]$ [68]. En la figura 1.11 se muestran los estudios de difracción de neutrones en $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$. En esta figura se observa el desarrollo de tres picos magnéticos aproximadamente a la misma temperatura (~ 8 K). Uno de los picos magnéticos se resolvió como una estructura antiferromagnética (AFM) con una dirección de propagación del vector de onda (q) a lo largo del eje c (Fig 1 10 A). El pico de Bragg crece a medida que la temperatura decrece; completándose la transformación a ~ 5.2 K.

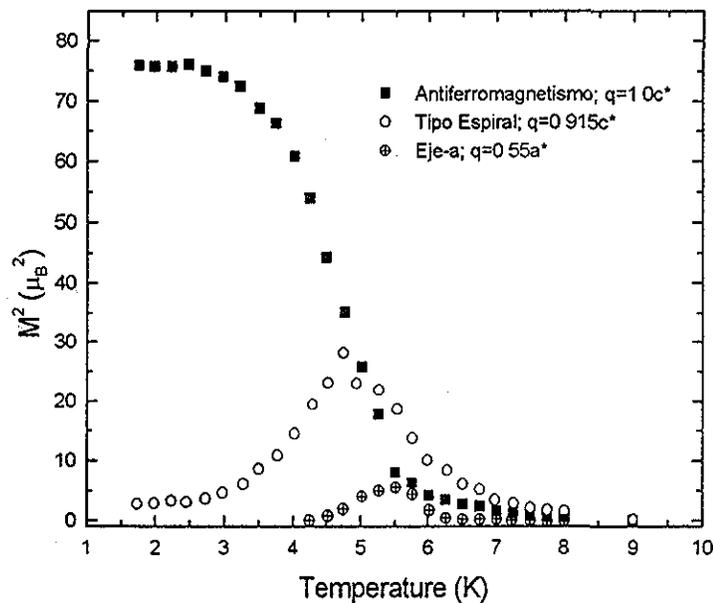


Figura 1.11 Intensidad de los picos magnéticos de Bragg de las estructuras AFM, “tipo espiral” y la estructura magnética con la modulación del vector de onda en el eje- a como una función de la temperatura en $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [68].

Por abajo de esta temperatura los picos magnéticos se saturan a $\sim 8.6 \mu_B$, que son $2\mu_B$ por abajo del valor teórico ($10.86 \mu_B$) esperado para el ion libre de Ho^{+3} . El segundo pico de Bragg empieza a desarrollarse aproximadamente a la misma temperatura, esta estructura ha sido clasificada como “un estado ferromagnético tipo espiral” con un vector de onda ($q=0.915c^*$) propagándose en dirección del eje c , la figura 1.10 B) muestra el arreglo magnético de esta estructura. Esta transición magnética rota a lo largo del eje c con una orientación relativa de $\sim 17^\circ$ entre las capas adyacentes de iones Ho^{+3} . Se observa en la figura 1.11 que a medida que la temperatura decrece, el pico de Bragg crece en intensidad, pero a la temperatura de ~ 5 K, la estructura tipo espiral llega a un máximo en intensidad hasta que se extingue a más bajas temperaturas. Las medidas de neutrones muestran el desarrollo de un tercer pico de Bragg alrededor de 6.5 K con un vector de propagación a lo largo del eje a ($q=0.55a^*$). La estructura magnética es de orden más complejo y no ha sido clasificada con exactitud, debido a que la intensidad del pico de Bragg es difusa y más pequeña que las otros dos. Sin embargo, estudios de difracción de neutrones sobre cristales simples mostraron una estructura con un arreglo de espines, tal como se muestra en la figura 1.10 C). Los picos de Bragg de esta estructura magnética también presentan un máximo a alrededor de 5.5 K y desaparece a más bajas temperaturas como se aprecia en la figura 1.11. Los estudios de transporte muestran que la superconductividad coexiste con el ordenamiento AFM a bajas temperaturas en $\text{Ho}(1:2:2:1)$. Una de las interrogantes que se planteó al inicio de las investigaciones magnéticas realizadas por neutrones -la cual podía dar una pauta para elucidar el origen del estado reentrante- era si los picos AFM y el tipo espiral representa una fase simple y coherente, es decir si la estructura tipo espiral se desvanece para sumarse y formar la estructura AFM a medida que la temperatura decrece (por debajo de 5.2 K), o bien si estos picos son diferentes fases magnéticas (incoherentes) originadas en diferentes regiones de la muestra. Estudios de neutrones sobre monocristales de $\text{Ho}(1:2:2:1)$ realizados por J. P. Hill et al. [70] mostraron una dependencia muy marcada de estos picos con la temperatura, además se encontró que el momento ordenado calculado de la fase espiral es alrededor de $\sim (0.5)^{1/2}$ más grande que la fase AFM, por lo que estas estimaciones suponen que las fases que se desarrollan a bajas temperaturas en este sistema son totalmente independientes. Con estos resultados se planteó que los mecanismos por los cuales la superconductividad es interrumpida a alrededor de 5 K, ha sido atribuida a

momentos magnéticos sin compensar originados por espines que va rotando a alrededor de los iones de Ho de la estructura tipo espiral, los cuales actúan como rompedores de pares de electrones confinados en los planos de níquel [72]. Por otro lado, las medidas de campo crítico superior (H_{c2}) muestran un mínimo a alrededor de esta temperatura, evidenciando el estado reentrante del material y el efecto de las fluctuaciones magnéticas sobre la superconductividad [71]

La estructura magnética del compuesto basado en $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ es idéntica a la estructura AFM que se presenta a bajas temperaturas en $\text{Ho}(1:2:2:1)$. Los momentos magnéticos están alineados en el plano a - b acoplados antiferromagnéticamente a lo largo del eje c (Fig. 1.10 A). Los datos de magnetización confirmaron la dirección [110] como el eje de fácil magnetización [73]. Los datos de difracción de neutrones mostraron un ordenamiento AFM a alrededor de 11.5 K con un vector de propagación q , a lo largo del eje c . Por abajo de esta temperatura los picos magnéticos se saturan a $\sim 8.47 \mu_B$, aproximadamente $2 \mu_B$ por abajo del valor teórico ($10.6 \mu_B$) esperado para el ion libre de Dy^{+3} . Este ordenamiento magnético fue confirmado mediante medidas de magnetización sobre monocristales mostrando un momento magnético promedio muy cercano al valor teórico. Los primeros estudios sobre este sistema no mostraron superconductividad; sin embargo, posteriormente se encontró una transición superconductor a alrededor de 6.2 K, evidenciando la delicada dependencia de la superconductividad con la calidad de la muestra y, de esta manera se dio a conocer uno de los pocos materiales donde la superconductividad surge de un estado magnéticamente ordenado.

Finalmente, el sistema $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ fue otro de los sistemas cuyos estudios por neutrones mostraron que la estructura magnética es parecida a la del Ho y Dy (Fig. 1.10 A). Una de las características anómalas que se observó fue su bajo momento magnético, el cual sólo alcanzó $0.81 \mu_B$, mucho más pequeño que el momento magnético del ion libre ($3.56 \mu_B$). Los datos mostraron una temperatura de ordenamiento AFM a ~ 4 K. Este sistema no ha mostrado superconductividad y su ausencia a sido atribuida a una fuerte hibridación entre los electrones f y los electrones de conducción [68]. Estudios recientes de calor específico en policristales encontraron un comportamiento de fermión pesado con un coeficiente de Sommerfeld de $\sim 250 \text{ mJ/mol-K}^2$ [47]. Sin embargo, este compuesto ha sugerido más

investigación experimental, sobre todo en monocristales, con la finalidad de corroborar los estados magnéticos y la dependencia con la ausencia de la superconductividad.

1.5.2 (c) Estructura magnética en $(\text{Er}, \text{Tb})\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$.

Estos dos sistemas se caracterizan por presentar un ferromagnetismo débil a bajas temperaturas, con la diferencia de que el sistema basado en erbio presenta superconductividad a alrededor de 10 K y el $\text{Tb}(1:2:2:1)$ no es superconductor hasta 300 mK. Además del $\text{Ho}(1:2:2:1)$, el sistema $\text{Er}(1:2:2:1)$ es sin duda otro de los materiales más interesantes y complejos de esta familia de borocarburos. Desde el punto de vista magnético, este sistema se ordena AFM a ~ 6 K y estudios recientes [21] han confirmado la existencia de un ferromagnetismo débil a ~ 2.5 K, el cual coexiste con el estado superconductor en un intervalo de temperatura más amplio que los llamados superconductores ferromagnéticos (ErRh_4B_4 y HoMo_6S_8), en donde el ferromagnetismo y la superconductividad coexisten en un pequeño intervalo de temperatura (~ 0.1 K). Otra de las características novedosas en este sistema es la presencia de una estructura de vórtices cuadrada, en vez de la típica hexagonal que se presenta en los superconductores convencionales [74]. Los detalles por los que la superconductividad y el magnetismo coexisten en el sistema $\text{Er}(1:2:2:1)$ no son claros y se ha especulado sobre un nuevo estado [21] que podría describir estas nuevas particularidades electrónicas en este sistema. Por otro lado, estudios iniciales sobre el comportamiento de la T_c con el escalamiento de deGennes en los miembros de la familia $\text{RE}(1:2:2:1)$ especularon sobre la posible existencia de superconductividad en $\text{Tb}(1:2:2:1)$ a ~ 2 K. Los primeros estudios mostraron que este sistema no es superconductor hasta 300 mK, sugiriéndose que la posible ausencia se debía a efectos estequiométricos como ya se había observado en sistemas como $\text{Ho}, \text{Dy}(1:2:2:1)$. Desde el punto de vista magnético, éste sistema se ordena antiferromagnéticamente a alrededor de 15 K, exhibiendo otro ordenamiento magnético por abajo de 8 K, que ha sido identificado como un ferromagnetismo débil. El origen de la ausencia de la superconductividad como en muchos de estos sistemas está bajo debate.

Los estudios por neutrones realizados en el sistema $\text{Er}221$ han encontrado que el ordenamiento antiferromagnético se desarrolla a alrededor de 6.8 K. La estructura magnéti-

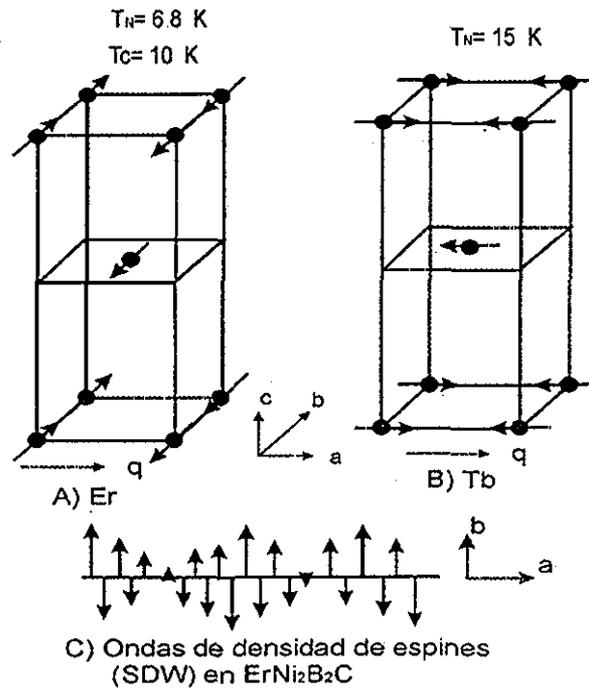


Figura 1.12. A y B) Estructura antiferromagnética observada para (Er, Tb)Ni₂B₂C a bajas temperaturas (~2K). Estos dos sistemas presentan ondas de densidad de espines (SDW). el sistema ErNi₂B₂C muestra los espines transversalmente polarizados y en el sistema TbNi₂B₂C los espines son longitudinalmente polarizados, cuyo vector de onda q , se propaga a lo largo del eje a . C) Ondas de espines transversalmente polarizadas sobre varias celdas unitarias en ErNi₂B₂C [68].

ca forma una onda de densidad de espines (SDW), con los espines de los iones de Er³⁺ transversalmente polarizados; tal como lo muestra la figura 1.12 (A). La dirección del vector de onda (q) es a lo largo del eje a , con los espines en dirección al eje b y a . El sistema presenta dos diferentes ondas de espines; la variación de estas ondas se muestra en la figura 1.12 (C) la cual muestra una mejor perspectiva de las ondas moduladas sobre varias celdas unitarias. Notamos que existen dos diferentes ondas en el sistema; una de un periodo corto que ha sido referido como un antiferromagnetismo simple, y la otra con un periodo más grande y describe la modulación de un estado AFM conmensurado simple [68,75]. Las medidas de susceptibilidad magnética confirmaron un ordenamiento antiferromagnético a alrededor de 8 K. Las medidas realizadas sobre cristales simples muestran una

magnetización más intensa en el plano a - b , confirmando una fácil magnetización en el plano basal de esta estructura. Además, las medidas de magnetización a diferentes campos aplicados han confirmado la presencia de otras transiciones magnéticas en la dirección de fácil magnetización, presumiblemente debido a las diferentes modulaciones presentes, y al ferromagnetismo débil que se ha confirmado en este sistema [76,77]. El Er(1:2:2:1) no deja de ser uno de los sistemas más interesantes dentro de la familia de los borocarburos intermetálicos cuaternarios, ya que aquí compiten y/o coexisten una gran variedad de estados electrónicos de bajas temperaturas (superconductividad y diferentes modulaciones magnéticas).

Los estudios magnéticos por neutrones en TbNi₂B₂C muestran el desarrollo de una modulación de densidad de espines (SDW) longitudinalmente polarizada en la dirección b (Fig. 1 12 B) con un vector de propagación (q) muy similar al Er(1:2:2:1). Los estudios mostraron que la modulación de espines es más simple que la observada en Er(1:2:2:1). El ordenamiento antiferromagnético se encontró a una temperatura de 15.4 K, con un momento ordenado de $7.78 \mu_B$ a 1.7 K. Los resultados también mostraron una anomalía a alrededor de 10 K, el cual fue asociado a una componente pequeña de tipo ferromagnético [68,78]. Las medidas de transporte en este sistema han confirmado el desarrollo de ambas transiciones. El eje de fácil magnetización se encontró en la dirección [100] al aplicar el campo magnético paralelo al plano a - b . Las medidas de resistividad muestran una disminución abrupta a alrededor de 15 K, esta disminución ha sido relacionada con una disminución de la entropía del sistema al ocurrir el ordenamiento magnético (AFM) [76]. El sistema ha mostrado transiciones metamagnéticas al aplicar el campo paralelo en la dirección [100] y [110]. El ferromagnetismo débil, presente a alrededor de 10 K, parece indicar que es el responsable de que este sistema no presente superconductividad. Sin embargo, se ha planteado la necesidad de realizar más investigación con la finalidad de conocer cuales son los mecanismos responsables de la gran variedad de fenómenos magnéticos asociados a este sistema.

1.5.2.(d) Estructura magnética en TmNi₂B₂C.

El sistema basado en tulio es otro miembro de la familia de los borocarburos que exhiben superconductividad a 11 K, mientras se ordena antiferromagnéticamente a 1.5 K [80]. Los

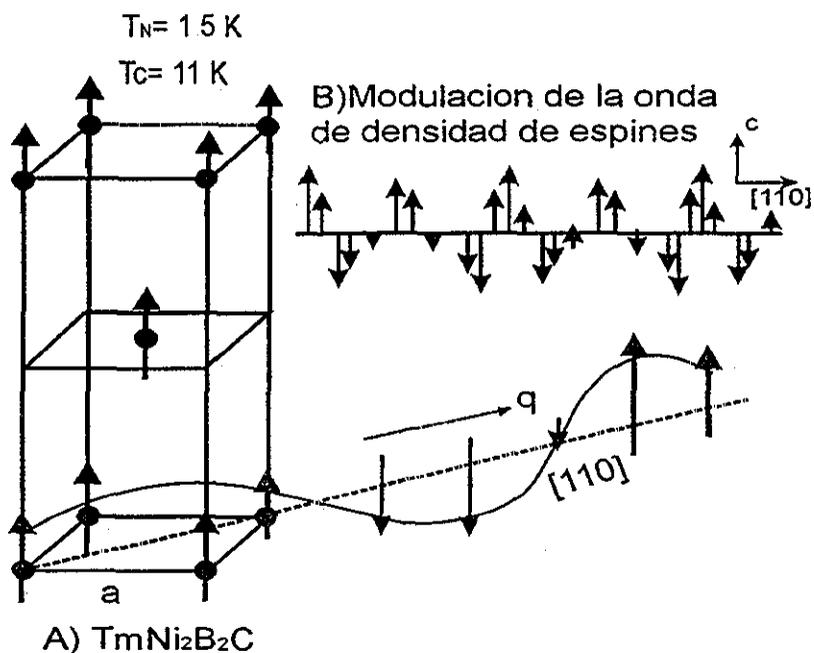


Figura 1.13 A) Estructura magnética de $TmNi_2B_2C$ por abajo de 1.5 K. Los momentos magnéticos del Tm están alineados ferromagnéticamente en dirección al eje c con un vector de propagación de onda q, en la dirección [110]. B) Ondas de densidad de espines (SDW) transversalmente polarizadas en la dirección-c.

estudios de difracción de neutrones determinaron una estructura modulada completamente diferente a cualquiera de sus homólogos. En la figura 1 13 A) se observa la estructura magnética de los espines de la celda unidad orientados en la dirección del eje c y un vector de onda lo largo de la dirección [110] Este sistema, al igual que el $ErNi_2B_2C$ reveló una estructura magnética que presenta una onda de densidad de espines (SDW) transversalmente polarizados, tal como se muestra en la figura 1.13 B) [68,81]. Los momentos magnéticos están alineados ferromagnéticamente a lo largo del eje c y la magnitud de los momentos están moduladas sinusoidalmente a lo largo de la dirección [110] del plano basal. Medidas de calor específico en este sistema han mostrado una anomalía a alrededor de 1.5 K, la cual ha sido asociada al ordenamiento antiferromagnético [82]. Los datos tomados por neutrones muestran dos tipos de picos de Bragg que se desarrollan aproximadamente a 1.5 K, el primero ha sido indexado con una magnitud de momentos efectivos de $4.81 \mu_B$ y el otro con una intensidad más pequeña; $0.93 \mu_B$. los

estudios de espectroscopía de Mössbauer [86] confirmaron la coexistencia de los dos tipos de magnetismo originados por los iones magnéticos de Tm^{+3} , así mismo sugirieron que el magnetismo con momento magnético pequeño es originado por las vacancias de carbono el cual modifica localmente el campo eléctrico cristalino y a su vez al magnetismo del Tm en el sistema. La dirección de fácil magnetización a lo largo del eje c fue corroborada con medidas de magnetización [80], sin embargo, la anisotropía magnética entre 20 y 300 K difiere al de los sistemas formados por Ho, Dy, Tb y Er [72,73,75,77].

1.5.2 (e) $CeNi_2B_2C$ e $YbNi_2B_2C$.

Los estudios de neutrones realizados en los compuestos de $Ce(1:2:2:1)$ e $Yb(1:2:2:1)$ no revelaron ninguna transición de orden magnético a bajas temperaturas, además estos sistemas no muestran superconductividad hasta 0.3 K [68]. El $Yb(1:2:2:1)$ exhibe un comportamiento de fermión pesado con un coeficiente de Sommerfeld, $\gamma=530$ mJ/molK² [83]. De acuerdo al escalamiento de deGennes, en este sistema se esperaría una transición superconductor a alrededor de 12 K. La ausencia de la superconductividad en este sistema se ha atribuido a una fuerte hibridación electrónica de los estados $Yb-4f$ con la banda de conducción [84].

El $Ce(1:2:2:1)$ ha sido considerado como un sistema de valencia intermedia [44], además muestra características metálicas sin aumento de las dispersiones como producto de un arreglo tipo Kondo como se ha inferido en otros sistemas de fermiones pesados. Se ha calculado un cambio de valencia de 3.15 a 3.21 desde 300 K hasta 10 K [85].

La tabla 1.3 resume las características físicas más importantes (temperaturas de transición superconductor y magnéticas, así como la naturaleza del magnetismo) de los borocarburos cuaternarios basados en tierras raras.

Tabla I.3 Temperaturas de transición magnética y superconductora T_c , T_N , así como la dirección de fácil magnetización, y momento extraído con difracción de neutrones [68] en $RENi_2B_2C$.

RE	T_c (K)	T_N (K)	μ_{eff} (μ_B)	Dirección de fácil magnetización
La	-	-	-	-
Ce	-	-	-	-
Pr	-	40	0.81	[110], F. pesado
Nd	-	48	1.10	a
Sm	-	100	0.6	*
Gd	-	194	7	b
Tb	-	155	7.78	a
Dy	6.2	103	8.47	[110]
Ho	8.6	85	6.7	[110]
	8.6	63	*	*
	8.6	5.2	8.62	a-b
Er	10.8	5.9	7.19	B
Yb	-	-	-	F. pesado
Tm	11	1.5	3.8	[110]
Lu	10.8	5.9	7.2	b

* Bajo investigación

1.6 Referencias.

- 1 V. L. Ginzburg, L. D. Landau, J E T P. **20** (1950) 1064
- 2 V. L. Ginzburg, Sov Phys., J.E.T.P. **4** (1957) 153.
- 3 A. A. Abrikosov, L. P. Gor'kov, Sov. Phys., J E T P. **12**(1961) 1243
- 4 B. T. Matthias, H. Suhl, E Corenzwit, Phys. Rev. Lett. **1**(1959) 91.
- 5 Para un revision, ver M.B. Maple, Appl. Phys. **9** (1976) 179. B. Deaver, J. Ruvalds
Advances in Superconductivity, Series B: Physics, Plenum Press, N Y Vol **100** (1983)
279.
- 6 M. B. Maple, Phys B **215** (1995) 110
- 7 R. Nagarajan, C. Mazumbar, Z. Hossain S K Dhar, K. V. Golpakrishnan, L. C Gupta,
C Godart, B. D Padalia, R. R Vijayaraghavan, Phys Rev Lett **72** (1994) 274.
- 8 M. B Maple, Phys Today, March (1986)71.
- 9 Z Fisk, J. R. Schrieffer, MRS Bull ; August (1993)23
- 10 K. P. Sinha, S L Kakani, Magnetic Superconductors, Nova science Publishers, (1989)
- 11 B. T. Matthias, E Corenzwit, J. M Vanderbeng, H E Bartz, Proc Nat Acad. Sci.
USA **74** (1977) 1334.
- 12 Ø. Fischer, A Treyvaud, R. Chevrel, M. Sergent, Solid State Commun **17** (1975) 21.
- 13 J. P. Remeika, G. P. Espinosa, A. S. Cooper, H. Barz, J. M Rowell, D. B. McWhan, J
M. Vandenberg, D. E. Moncton, Z Fisk, L. D Woolf, H C. Hamaker, M. B Maple, G
Shirane, W. Thomlinson, Solid State Commun. **34** (1980) 923.
- 14 C. P. Poole, H. A. Farach, R. J. Creswick, Superconductivity, Ed Academic Press, Inc
(1995).
- 15 M. Ishikawa, Ø Fischer, Solid State Comm , **24** (1977) 747.
- 16 M. B Maple, L. D Woolf, C. F Majkrzak, G Shirane, W Thomlinson, D. E. Moncton,
Phys. Rev. Lett **77 A** (1980) 487.
- 17 H. C. Hamaker, L. D Woolf, H. B. MacKay, Z. Fisk, M. B. Maple, Solid State
Commun. **31** (1979) 139.
- 18 C. F. Majkrzak, D. E. Cox, G. Shirane, H. A. Mook, H. C. Hamaker, H. B. Mackay, Z
Fisk, M. B. Maple, Phys. Rev. B **26** (1982) 245
- 19 L. N. Bulaevskii, A. I. Buzdin, M. L. Kubic, S. V. Panjukov, Adv Phys **34** (1985) 175.
- 20 I. Felner, U. Asaf, Y. Levy, O. Millo, Phys. Rev. B **55** (1997) R3374

- 21 P. L. Gammel, B Barber, D. Lopez, A. P. Ramirez, D. J. Bishop, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 2497.
- 22 M. B. Maple, *J. of Alloy and Compounds* **303-304** (2000) 1.
- 23 L. D. Woolf, D. C. Johnston, H. B. MacKay, R. W. McCallum, M. B. Maple, J. Low, *Temp. Phys.* **35** (1979) 651
- 24 D. E. Moncton, D. B. McWhan, P. H. Schmidt, G. Shirane, W. Thomlinson, M. B. Maple, H. B. MacKay, L. D. Woolf, Z. Fisk, D. C. Johnston, *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 2060.
- 25 S. K. Sinha, G. W. Crabtree, D. G. Hinks, H. A. Mook, *Phys. Rev. Lett.* **48** (1982) 950
- 26 E. I. Blount, C. M. Varma, *Phys. Rev. Lett.* **42** (1979) 1079.
- 27 H. Matsumoto, H. Umezawa, Tachiki, *Solid State Comm.* **31** (1979) 157
M. Tachiki, A. Kotani, H. Matsumoto, H. Umezawa, *Solid State Comm.* **31** (1979) 927
- 28 M. Tachiki, H. Matsumoto, H. Umezawa, *Phys. Rev. B* **20** (1979) 1915.
- 29 M. Tachiki, *J. Magn. Magn. Mat.* **31-34** (1983) 484
- 30 N. Grewe, F. Steglich, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol 14 ed. By K. A. Gschneidner and L. Eyring (North-Holland, Amsterdam, 1991) 343.
- 31 T. Kasuya, *Progress of Theoretical Phys. Suppl.* **108** (1992) 1. a) P. Fulde, J. Keller, G. Zwicknagl; *solid state Physics* **41**(1988)1-149.
- 32 G. R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **56** (1984) 755. *Comments Cond. Mat. Phys.* **12** (1986) 99
- 33 Z. Fisk, D. W. Hess, C. J. Pethick, D. Pines, J. L. Smith, J. D. Thompson, J. O. Willis, *Science* **239** (1988) 33.
- 34 G. J. Nieuwenhuys, *Handbook of Magnetic Materials*, vol. 9, ed. By K. H. J. Buschow (Elsevier, Amsterdam, 1995)
- 35 F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, J. Schäfer, *Phys. Rev. Lett.* **43** (1979) 1891.
- 36 H. R. Ott, H. Rudigier, Z. Fisk, J. L. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 1551.
- 37 G. R. Stewart, Z. Fisk, J. O. Willis, J. L. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 679
- 38 G. R. Stewart, Z. Fisk, J. L. Smith, J. O. Willis, *Phys. Rev. B* (1984) 1249.
- 39 H. R. Ott, H. Rudigier, Z. Fisk, J. L. Smith, *Physica B* (1984).
- 40 Z. Fisk, G. R. Stewart, J. O. Willis, H. R. Ott, F. Hullinger, *Phys. Rev. B* (1984).

- 41 C. Geibel, C Schank, S. Thies, H. Kitazawa, C D. Bredl, A Böhm, M Rau, A Grauel, R Caspary, R. Helfrich, U. Ahlheim, G Weber, F. Steglich, *Z. Phys B-Condensed Matter* **84** (1991) 1.
- 42 C. Geibel, S Thies, D Kaczorowski, A Mehner, A. Grauel, B Seidel, U. Ahlheim, R. Helfrich, K. Petersen, C. D. Bredl, F. Steglich, *Z Phys B-Condensed Matter* **83** (1991) 383.
- 43 R. J. Cava, H Takagi, H. W Zandbergen, J J. Krajewski, W F. Peck Jr., T. Siegrist, B. Batlogg, R. B. Van Dover, R. J. Felder, K. Mizuhashi, J. O. Lee, H. Eisaki, S. Uchida, *Nature* **367** (1994) 252
- 44 T. Siegrist, R. J. Cava, J J. Krajewski, W. F. Jr Peck, *J. Alloys Compounds* **216** (1994) 135
- 45 R. J. Cava, H. Takagi, B. Batlogg, H W Zandbergen, J J. Krajewski, W F Peck Jr, R. B van Dover, R. J. Felder, T. Siegrist, K. Mizuhashi, J. O. Lee, H. Eisaki, S. A. Carter, S. Uchida, *Nature* **367** (1994) 146-48
- 46 P. C. Canfield, P. L. Gammel, D. J. Bishop, *Physics Today* (1998) 40; G M. Schmiedeshoff, C De Boer, M V. Tompkins, W P. Beyermann, A. H. Lacerda, J L. Smith, P. C. Canfield; *J of Superconductivity* **13** (2000) 847.
- 47 V. N. Narozhnyi, J. Freudenberger, G Fuchs, , K. Nenkov, , D. Eckert, A. Czopnik, H. K. Müller *J of Low Temp Phys.* **117** (1999) 1599.
- 48 E. Tominez, E. Allano, P. Berger, M. Bohn, C. Mazumdar, C. Godart, *J Solid State Chem.* **154** (2000) 114
- 49 T. Siegrist, H. W. Zandbergen, R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr, *Nature* **367** (1994) 254
- 50 L. Gao, X. D. Qiu, Y. Cao, R. L. Meng, Y. Y. Sun, Y. Y. Xue, C. W. Chu, *Phys Rev B* **50** (1994) 9445
- 51 L. Rukang, X. Chaoshui, Z. Hong, L. Bin, Y. Li, *J of Alloy and Compounds* **223** (1994) 53
- 52 H. Michor, R. Krendelsberger, G. Hilscher, E. Bauer, C. Dusek, R. Hauser, L. Naber, D. Werner, P. Rogl, H. W. Zandbergen, *Phys. Rev.* **54** (1996) 9408.
- 53 R. J. Cava, B. Batlogg, T. Siegrist, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr, S. Carter, R. J. Felder, H. Takagi, R. B. Van Dover, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 12384.

- 54 R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., R. M. Fleming, S. Carter, H. Takagi, R. J. Felder, R. B. Van Dover, L. W. Rupp Jr., *Physica C* **226** (1994) 170
- 55 V. Ström, K. S. Kim, A. M. Grishin, K. V. Rao, *J. Mater. Res.* **11** (1996) 571
- 56 H. W. Zandbergen, W. G. Sloof, R. J. Cava, J. J. Krajewsky, W. F. Peck Jr., *Physica C* **226** (1995) 365.
- 57 S. Ikeda, H. Fujii, T. Kimura, H. Kimakura, K. Kadowaki, K. Togano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) 3896.
- 58 L. M. Dazaneti, Y. Y. Xue, Y. Y. Sun, K. Ross, C. W. Chu, *Physica C* **334** (2000) 123.
- 59 D.C. Mattis, *The theory of magnetism I*, Spriger-Verlag, (1981)
- 60 B. Coqblin, *The Electronic Structure of Rare Earth Metals and Alloys*, Academic Press, London 1977
- 61 D. H. Martin. *Magnetism in Solids*, London ILIIFE Books LTD, (1967).
- 62 P. Allenspach, U. Gasser, *J. of Alloy and Compounds* **311** (2000) 1 J. Jensen, A. R. Macintosh, *Rare earth Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, 1991. a) J. M. Tarascon, E. R. MacKinnon, L. H. Greene, G. W. Hull, E. M. Vogel, *Phys. Rev B* **36** (1987)226.
- 63 L. F. Mattheiss, T. Siegrist, R. J. Cava, *Solid State Commun.* **91** (1994) 587 a) G. Hilscher, H. Michor; *Progress of high temperature superconductors*, Nova Published vol **28** (2000) 242
- 64 E. Pellegrin, C. T. Chen, G. Meigs, R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 16159 a) A. W. Overhauser; *J Appl Phys.* **24** (1963) 1019.
- 65 H. Michor, T. Holubar, C. Dusek, G. Hilscher, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 16165.
- 66 P. Dervenegas, J. Zarestky, C. Stassis, A. I. Goldman, P. C. Canfield, B. K. Cho, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 8506
- 67 S. K. Dhar, R. Nagarajan, Z. Hossain. E. Tomiez, C. Godart, L. C. Gupta, R. Vijayaraghavan, *Solid State Commun.* **98** (1996) 985. A. Yatskar, N. K. Budra, W. P. Beyermann, P. C. Canfield, L. Bud'ko, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 3771
- 68 J. W. Lynn, S. Skanthkumar, Q. Huang, S. K. Sinha, Z. Hossain, L. C. Gupta, R. J. Nagarajan, C. Godart, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 6584.
- 69 D. R. Sanchez, H. Micklitz, M. B. Fontes, S. L. Bud'ko, E. Baggio-Saitovich, *Phys. Rev Lett* **76** (1996) 507.

70. J. P. Hill, B. J. Sternlieb, D. Gibbs, C. Detlefs, A. I. Goldman, C. Stassis, P. C. Canfield and B. K. Cho, *Phys Rev B* **53** (1996) 3487.
71. H. Schmidt, W. Weber, H. F. Braun, *Physica C* **246** (1995) 177; **256** (1996) 393
72. P. C. Canfield, B. K. Cho, D. C. Johnston, D. K. Finnemore, M. F. Hundley, *Physica C* **230** (1994) 397
73. B. K. Cho, P. C. Canfield, D. C. Johnston, *Phys. Rev B* **52** (1995) R3844
74. U. Yaron, P. L. Gammel, A. P. Ramirez, D. A. Huse, D. J. Bishop, A. I. Goldman, C. Stassis, P. C. Canfield, K. Mortensen, M. R. Eiskildsen, *Nature* **382** (1996) 236
75. S. K. Sinha, J. W. Lynn, T. E. Grigereit, Z. Hossain, L. C. Gupta, R. Nagarajan, C. Godart, *Phys. Rev B* **51** (1995) 681.
76. B. K. Cho, P. C. Canfield, L. L. Miller, D. C. Johnston, W. P. Beyermann, A. Yatskar, *Phys. Rev B* **52** (1995) 3684.
77. R. Szymczak, M. Baran, L. Gladczuk, H. Szymczak, Z. Drzazga, A. Winiarska, *Physica C* **254** (1995) 124.
78. P. Dervenagas, J. Zarestky, C. Stassis, A. I. Goldman, P. C. Canfield, B. K. Cho, *Phys Rev B* **53** (1996) 8506
79. B. K. Cho, P. C. Canfield, D. C. Johnston, *Phys Rev B* **53** (1996) 8499
80. B. K. Cho, M. Xu, P. C. Canfield, L. L. Miller, D. C. Johnston, *Phys Rev B* **52** (1995) 3676
81. L. J. Chang, C. V. Tommy, D. McK Paul, *Phys. Rev B* **54** (1996) 9031
82. R. Movshovich, M. F. Hundley, J. D. Thompson, P. C. Canfield, B. K. Cho, A. V. Chubkov, *Physica C* **227** (1994) 381.
83. A. Yatskar, N. K. Budraa, W. P. Beyermann, P. C. Canfield, S. L. Bud'ko, *Phys Rev B* **54** (1996) 985
84. S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, A. Yatskar, W. P. Beyermann, *Physica B* **230-232** (1997) 859
85. E. Allano, Z. Hossain, C. Godart, R. Nagarajan, L. C. Gupta, *Phys Rev B* **52** (1995) 7428
86. A. M. Mulders, P. C. M. Gubbens, U. Gasser, C. Baines, K. H. J. Buschow, *Phys. Rev B* **57** (1998) 10320.

2. Metalurgia de borocarburos intermetálicos

2.1 Introducción

Se define un compuesto intermetálico como una fase que cristaliza con una estructura diferente a la estructura de sus componentes. Estos materiales presentan características físicas interesantes y existen bajo ciertas condiciones termodinámicas en sus diagramas de equilibrio. El conjunto de principios para formar un sistema intermetálico está basado sobre reglas semiempíricas y sobre algunos fundamentos teóricos que han funcionado en un limitado grupo de aleaciones, generalmente de dos componentes (aleaciones binarias). Bajo estos principios se ha encontrado que los factores que gobiernan las estructuras de los compuestos intermetálicos son: a) estructurales b) principios geométricos de estructuras metálicas; los enlaces, sean iónicos, covalentes, metálicos, o la combinación de los tres c) la relación átomo-electrón y d) el factor de tamaño atómico. De esta manera se han clasificado una gran gama de materiales intermetálicos entre las que tenemos: las fases Hume-Rothery (Cu_5Sn , Ag_3Ga , $\text{Co}_5\text{Zn}_{21}$), los compuestos de valencia (ZnP_3 , CdAs_2 , Al_2S_3), entre otros [1]. Antes de iniciar el desarrollo de este capítulo, vale la pena mencionar algunos de los problemas que se encuentran en la síntesis y crecimiento de materiales intermetálicos del tipo de RE-Ni-B-C; donde RE = tierra rara.

Producir aleaciones en donde uno de sus constituyentes es una tierra rara representa un costo económico que depende de la pureza de los materiales iniciales y del tipo de la tierra rara, ya que algunos son más abundantes que otros. En la actualidad se utilizan técnicas de refinamiento de metales donde no intervienen crisoles (ej. crisoles fríos), de tal manera, que nos asegura partir de elementos con una gran pureza, que no afectará la calidad de la aleación a sintetizar. La principal dificultad en la preparación de una aleación, así como en el crecimiento de compuestos intermetálicos (monocristales) donde interviene un elemento de la tierra rara proviene de la complejidad de construir e interpretar su diagrama de fases. Cuando el diagrama de fases es conocido y no es complejo (metales puros y aleaciones binarias) será posible extraer criterios que permitirán discernir los diferentes estados alotrópicos de la aleación, así como la posibilidad de producirlos de manera monocristalina. En una aleación intermetálica, la máxima información relacionada con sus propiedades físicas inevitablemente tendrá que provenir de un cristal simple. Información útil puede ser extraída de muestras policristalinas y en polvo, pero definitivamente comprender y conocer

sus propiedades con mayor certeza requiere de hacer medidas sobre un cristal simple del sistema a estudiar.

Uno de los problemas básicos en la investigación experimental sobre cualquier material y, especialmente en las aleaciones intermetálicas del tipo $RENi_2B_2C$ ($RE = Y$, tierra rara) es la calidad metalúrgica de la muestra. Esto puede influenciar fuertemente en las propiedades que se quieren medir y la interpretación de los resultados. Este problema principalmente proviene de dos fuentes:

1. Inhomogeneidades en la muestra que puede afectar las propiedades macroscópicas; como se han encontrado en los sistemas de $Ho(1:2:2:1)$ y $Dy(1:2:2:1)$. En estas aleaciones donde intervienen elementos ligeros (boro y carbono), estos son susceptibles a perderse por evaporación cuando la aleación alcanza temperaturas por arriba de su punto de fusión; como sucede al utilizar horno eléctrico de arco. Las propiedades del $Ho(1:2:2:1)$ y $Dy(1:2:2:1)$ han demostrado ser fuertemente dependientes de la estequiometría, principalmente de estos constituyentes ligeros (B y C) [2-5]
2. La presencia de segundas fases afectan de una manera drástica las propiedades electrónicas. En sistemas como Y, Lu, Ho, Dy, Er y $Im(1:2:2:1)$ las propiedades superconductoras son fuertemente afectadas por la presencia de segundas fases en muestras policristalinas [3,5-11]. Sin embargo, se ha observado que las transiciones magnéticas presentes en estos sistemas son menos susceptibles cuando las segundas fases no sobrepasan el 5%. El tratamiento térmico del material policristalino debe evitar ser una fuente de segundas fases en la muestra. Su alto grado de inestabilidad a elementos como el hidrógeno y oxígeno tendrán que tomarse en cuenta para evitar la formación de segunda fase durante esta importante operación [2-4].

2.2 Materiales y métodos

Con la finalidad de hacer una mejor interpretación de los resultados experimentales es importante tomar en consideración los aspectos arriba mencionados. De esta manera, en este apartado nos enfocaremos a los diferentes aspectos de preparación y caracterización de los borocarburos cuaternarios estudiados en este trabajo. Los puntos a tratar son:

- 1 Síntesis y caracterización de los sistemas policristalinos; $RENi_2B_2C$ ($RE = Ho, Dy, Er$)
- 2 Crecimiento de monocristales, análisis químico y caracterización estructural de $RENi_2B_2C$ ($RE = Ho, Dy, Tb$ y Pr)

La infraestructura utilizada es:

- a) Un horno de radiofrecuencias (Stanelco type STA 30 kW), equipado con un módulo horizontal y un crisol de cobre enfriado por agua para producir la aleación policristalina. El horno presenta, además, un módulo vertical intercambiable que permite crecer monocristales mediante las técnicas *Czochralski*, *Bridgman* y *Zona Flotante*. Ambos módulos están equipados con una bomba mecánica y/o turbomolecular que permite trabajar en alto vacío en atmósfera controlada (Ar, O_2, H_2 ó mezclas de gases).
- b) El análisis químico se realiza con un microscopio de barrido (Leika Stereoscan 440). Utilizando espectroscopía por dispersión de energía con analizador de rayos-x y por dispersión de longitud de onda (EDX/WDX) fue posible hacer un análisis químico completo. El modo WDX permite detectar elementos ligeros que forman parte de la estequiometría de estos sistemas y que no es posible cuantificarlos por la técnica EDX.
- c) La caracterización estructural se realizó mediante un difractómetro de polvos (SIEMENS D-500) con radiación monocromática $Cu-k_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, 20 mA, 30 KV). La caracterización en los monocristales se realizó con un difractómetro de cuatro círculos (SIEMENS P4) usando radiación monocromática de $Mo-k_{\alpha 1}$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, 1.5 KW).
- d) Las medidas electrónicas (susceptibilidad magnética, magnetización, resistencia eléctrica, calor específico, etc.) se realizaron con dos magnetómetros "Quantum Desing" modelo MPMS (Magnetic Properties Measurements System) y PPMS (Physical Properties Measurements System). Todas las medidas magnéticas se realizaron con el modelo MPMS. Las temperaturas de operación son de 1.8 hasta 400 K y campos magnéticos desde unos 5 Oe hasta 5 Teslas. Este modelo está equipado con la técnica RSO (Reciprocating sample oscillating) que permite obtener una sensibilidad de 5×10^{-9} emu; muy conveniente para hacer medidas sobre cristales de tamaño muy

pequeño (desde 1 mm^3 hasta $7000 \text{ }\mu\text{m}^3$) El modelo PPMS se utilizó para hacer las medidas de resistividad y calor específico en función de la temperatura. La temperatura de operación es de 1.8 K hasta 350 K y, cuenta además con una bobina que alcanza campos de hasta 1 Tesla que permite realizar medidas de magnetoresistencia

Algunos aspectos metalúrgicos relacionados con estos sistemas deberán tomarse en consideración para obtener una mejor preparación y crecimiento de monocristales como a continuación se describe.

2.3 Aspectos metalúrgicos de los borocarburos intermetálicos.

Hemos mencionado que el estudio de los cristales simples llega a ser una herramienta útil en el laboratorio, ya que nos conduce a un entendimiento más completo de las propiedades intrínsecas de los materiales. Un material policristalino consiste en muchos miles de pequeños cristales orientados al azar y de orden microscópico (de unas cuantas micras hasta 0.05 mm), donde cada uno de estos cristales está separado de sus vecinos por fronteras de grano. Las fronteras de grano son zonas con una gran cantidad de defectos (dislocaciones, vacancias, etc.) y son energéticamente favorables para la formación de segregaciones cristalinas (impurezas) y segundas fases. Al igual que en los policristales, en los cristales simples existen estas fronteras, que propiamente no delimitan granos, sino arreglos cristalinos coherentes ligeramente desorientados unos a otros formando bloques; que se le ha denominado *estructura de mosaico*. Este término fue introducido en 1934 al estudiarse la cinética de crecimiento de cristales y su subsecuente deformación, estableciéndose como una característica termodinámica esencial de un cristal estable; posteriormente Bragg y Burgers introdujeron la idea de que las fronteras entre mosaicos de la misma estructura pueden ser considerados como un conjunto de dislocaciones lineales [11a]. Este tipo de arreglo cristalino ligeramente distorsionados unos a otros formando bloques ó mosaicos nos proporcionaran información estructural relevante, ya que como hemos mencionado, los sistemas que nos proponemos estudiar son altamente dependientes de la calidad del cristal y por tanto, un cristal casi perfecto estará en función del tamaño del mosaico y la energía superficial asociada a los defectos lineales (dislocaciones) en las fronteras que delimitan los mosaicos, que como discutiremos más adelante juegan un papel importante en las propiedades electrónicas de estos materiales

En los últimos años se ha desarrollado mucho trabajo en la metalurgia de los borocarburos intermetálicos, especialmente en compuestos que sólo muestran superconductividad ($\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$ y $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$) y aquellos que presentan interconexión entre superconductividad y magnetismo; $\text{Dy}(1:2:2:1)$, $\text{Ho}(1:2:2:1)$, $\text{Er}(1:2:2:1)$, $\text{Tm}(1:2:2:1)$ [12-16]. Sin embargo, se ha planteado la necesidad de realizar más trabajo experimental desde el punto de vista metalúrgico. Un problema serio en estos sistemas es la dificultad de crecer monocristales por métodos que partan del fundido (Bridgman, Czochralski, Zona flotante) ya que esta familia de borocarburos *funde incongruientemente*, es decir, existen cambios transitorios o persistentes (reacciones en el estado sólido) de la composición durante el enfriamiento desde su fase líquida [17,18]. De manera contraria, si durante la transformación de una fase a otra no hay alteración en la composición se dice que el sistema *funde congruentemente*; casi todo los elementos puros funden *congruentemente*. Un ejemplo de aleaciones que *funden incongruientemente* son aquellas que presentan reacciones eutécticas y peritéticas en el estado sólido [19,20]. La mayoría de las aleaciones intermetálicas funden *incongruientemente* y los borocarburos cuaternarios intermetálicos no son la excepción. Recientemente se construyó un diagrama de fases pseudobinario del sistema Y-Ni-B-C [21]. Por la técnica de crecimiento por zona flotante se obtuvieron muestras monocristalinas de $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, pequeñas secciones de muestra fueron caracterizadas por microscopía de barrido (EDX) y análisis termogravimétrico (DTA); de esta manera fue posible obtener secciones importantes de los procesos de cristalización; las que se presentan en el diagrama de la figura 2.1. Como se puede observar en dicho diagrama, el compuesto $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ es formado por la reacción peritética, de acuerdo a la siguiente reacción en el estado sólido:



Por debajo de 1570°C , el intermetálico $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ divide al pseudodiagrama de fase en dos porciones independientes; a la derecha por un sistema eutéctico ($\text{L} \rightarrow \text{YNi}_2\text{B}_2\text{C} + \text{YNi}_4\text{B}$) y a la izquierda formado por una aleación properitética ($\text{YB}_2\text{C}_2 + \text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$). De esta manera la secuencia de cristalización empieza con la formación del compuesto YB_2C_2 , después cristaliza la fase $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ para terminar con el eutéctico $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C} + \text{YNi}_4\text{B}$

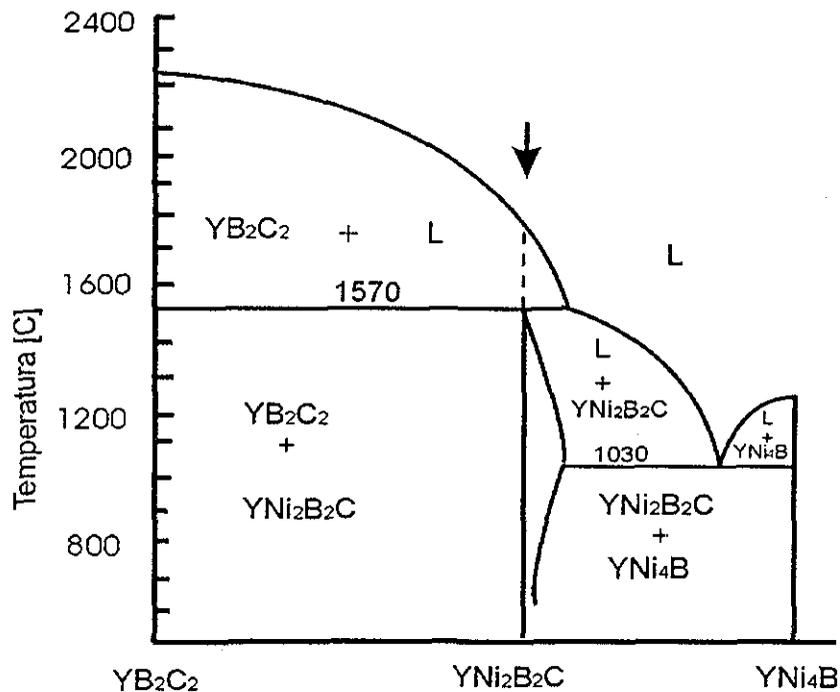
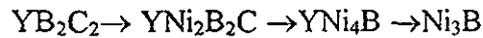


Figura 2.1 Sección del un diagrama pseudobinario de equilibrio del sistema cuaternario Y-Ni-B-C [21]

El diagrama de la figura 2.1 muestra claramente que para formar la composición 1:2:2:1 desde la fase líquida ($T_{\text{fus}} \sim 1800 \text{ } ^\circ\text{C}$) es prácticamente imposible formar un solo cristal del intermetálico $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (flecha), puesto que al pasar la línea *liquidus*, el primer sólido que se va a formar es el properitético con composición RB_2C_2 , esto le da el carácter *incongruente*, por abajo de $1570 \text{ } ^\circ\text{C}$, todo el líquido se transforma en $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ y el sólido que se forma no es mas que una mezcla de dos fases:



Estas condiciones termodinámica hacen imposible crecer cristales por alguna de las técnicas que partan del fundido. Sin embargo, recientemente [18,22] se ha podido crecer monocristales utilizando la técnica de zona flotante. Los estudios de Takeya et al. [18] sobre un monocristal de $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ confirmaron el carácter incongruente en esta familia de sistemas intermetálicos y los resultados sobre una sección transversal de la barra de $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ confirman la secuencia de cristalización:



Los cristales crecidos por esta técnica no han sido de muy buena calidad. Los principales inconvenientes encontrados durante la práctica de esta técnica son:

- Fluctuaciones en la composición entre la zona flotante y el cristal debido a la gran diferencia en concentración de la parte inicial de la barra (policristal), la zona flotante (gota líquida) y el cristal
- Inestabilidad celular (segregaciones) en la interface cristal-fundido ocasionada por desviaciones en la composición, esto produce cristalización de fases ricas en níquel en la última parte de la barra (Ni_3B)

En compuestos basados en holmio se ha observado severa segregación en la interface cristal-fundido y una tendencia a la segregación de otras fases en la zona del cristal

Un método que ha tenido éxito en el crecimiento de cristales de esta familia de borocarburos intermetálicos ha sido el método por solución a alta temperatura utilizando fundente (Flux Growth) [17,23]. Una de las ventajas de este método es que funciona muy bien para el crecimiento de aleaciones que funden congruentemente e incongruentemente y, una de sus mayores desventajas es encontrar el solvente adecuado y el intervalo de temperatura de crecimiento; frecuentemente por prueba y error. El proceso consiste básicamente en producir una solución sobresaturada, de tal manera que el soluto cristaliza muy por debajo de su punto de fusión mediante la utilización de un fundente. Para el caso de los borocarburos intermetálicos, Canfield et al [24] después de probar con diferentes solventes encontraron que el níquel combinado con el boro en relación 2:1, posee un punto de fusión bajo ($1200\text{ }^{\circ}C$) y funciona muy bien como fundente. De esta manera fue posible crecer cristales en el intervalo de temperatura de 1500 a $1200\text{ }^{\circ}C$ y subsecuente enfriamiento lento por un tiempo de varios días. Sin embargo este solvente no funciona para todas las tierras raras, tal es el caso de YPd_2B_2C , $PrNi_2B_2C$, $CeNi_2B_2C$, $NdNi_2B_2C$ y sustituciones de níquel por cobalto u otro elemento de los metales de transición [24].

2.3.1 Síntesis y crecimiento de cristales de los sistemas (Ho,Dy,Tb,Pr) Ni_2B_2C por la técnica del crisol frío (CF).

Dos técnicas principales forman la base de la mayoría de los métodos de preparación empleados para la síntesis de los materiales intermetálicos basados en tierras raras, estos

son: fusión por arco y por inducción (radiofrecuencia). La fusión por arco emplea un electrodo no consumible (generalmente tungsteno), y es ampliamente utilizado para sintetizar aleaciones en las que los constituyentes tiene una presión de vapor baja o donde la temperatura de fusión de la muestra está por arriba de la capacidad de calentamiento por inducción [25,26]. La fusión por inducción puede utilizar varios diseños de crisoles de cobre enfriados por agua (crisoles fríos), desde diseños horizontales de diversas geometría hasta más sofisticados como el tipo "Hukin" [25]. El principio básico consiste en inducir corrientes de muy alta frecuencias (RF) mediante una bobina hacia la carga (aleación). El crisol frío (CF) funciona como un reactor químico efectivo, debido a que existe un contacto eléctrico y térmico pobre entre el crisol frío y la carga (metal o aleación). Las corrientes generadas entre ellos son independientes, opuestas y se repelen unas con otras. La combinación de varios factores (contacto eléctrico y mecánico pobre entre el crisol frío y la carga, una cascara entre el crisol y la aleación fundida, y repulsión magnética) permite refinar elementos puros y sintetizar aleaciones con niveles muy bajos de contaminación por el crisol (de unas cuantas ppm). Los materiales a sintetizar deberán tener una resistividad menor a $0.1 \Omega\text{-cm}$ cerca de su punto de fusión, para que de esta manera el acoplamiento puede ser alcanzado y asegurar un calentamiento eficiente.

Los compuestos isoestructurales con tierras raras, tales como los borocarburos intermetálicos estudiados en este trabajo fueron sintetizados utilizando radiofrecuencia como fuente de calentamiento. Los materiales de partida fueron: viruta de tierras raras (99.9 %), polvo de níquel (-325 #, 99.99 %), trozos de boro (99.8 %) y grafito en polvo (99.9998 %). Estos materiales fueron pesados para obtener una relación estequiométrica; 1:2:2:1. Los polvos de níquel fueron prensados y éste fue utilizado como acoplador de la radiofrecuencia e iniciador de la reacción/integración de los demás constituyentes. Es importante mencionar que el área de fundición (crisol frío) está encerrada en un tubo de cuarzo, conectada a una bomba de vacío y con alimentación de gas con la finalidad de mantener una atmósfera limpia (Ar, He). Una vez que todos los constituyentes han sido integrados en un solo bulto, éstos se refunden dos o tres veces hasta tener una completa solubilidad de los materiales iniciales y subsecuente homogeneización del sistema que se pretende preparar.

El crecimiento de los cristales se realiza de la siguiente manera: una vez que se ha obtenido una completa solubilidad y homogenización del bulto policristalino, se verifica la pérdida de los constituyentes ligeros pesando el material; posteriormente, se introduce la carga (el material) al crisol frío y lentamente se lleva hasta su punto de fusión, proceso que toma alrededor de 60 min. Una vez que el bulto policristalino alcanza el punto de fusión, éste se mantiene por alrededor de 10-15 min a una potencia constante de RF, con la finalidad de alcanzar el equilibrio térmico. Posteriormente, el bulto policristalino es sometido a un enfriamiento severo por abajo del punto de fusión, esto se logra disminuyendo la potencia rápidamente y posteriormente suspendiendo la potencia de RF. Los cristales crecen desde la superficie hacia el centro del bulto policristalino en forma de placas. Los cristales son extraídos de dos formas: pequeños cristales son expulsados cuando el bulto policristalino es roto ($<1.3 \text{ mm} \times <0.8 \text{ mm} \times \sim 0.05 \text{ mm}$) y cristales de mayor tamaño (los cuales generalmente están incrustados en el bulto) son separados por corte y pulido, removiendo las caras policristalinas de las placas.

Es importante mencionar que el método de crecimiento utilizando fundente (flux growth) produce una solución sólida sobresaturada que permite la nucleación y crecimiento del soluto a una temperatura muy por abajo del punto de fusión de la aleación a crecer. Existen diversas maneras para producir una solución sobresaturada, estas son: por adición de soluto, por evaporación del solvente, por un gradiente de temperatura o por superenfriamiento [20]. Bajo estos principios es posible crecer cristales utilizando un crisol frío y calentamiento por radiofrecuencias. El mecanismo de crecimiento es muy similar a la técnica "Skull melting" o la técnica "Hukin" muy frecuentemente usada para crecer óxidos complejos y algunas aleaciones binarias que funden incongruentemente (MoAl_3 , TiO , Mo_3Si , etc) [28].

La solidificación del fundido se inicia con la formación de una capa policristalina entre la carga y el crisol de cobre, y otra capa policristalina en la superficie, de tal manera que se genera un gradiente de temperatura en la parte de la muestra que está en contacto con el crisol de cobre, el centro y la superficie del bulto. El subenfriamiento en el centro del bulto policristalino inicia la nucleación y crecimiento de cristales simultáneamente en todo el bulto. Consecuentemente, laminas muy bien formadas en sistemas como: $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ y $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ son producidos, y posteriormente caracterizados como cristales simples por la técnica de rayos-x en polvos y por

difractometría de rayos-x por 4 círculos, como veremos en el siguiente apartado. Vale la pena mencionar que no todos los sistemas de esta familia se pueden producir por la técnica de crisol frío, entre éstos tenemos al $\text{CeNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$, en los cuales no se logra acoplamiento con la radiofrecuencia. Así mismo, debemos mencionar que hay sistemas que no han sido crecidos en forma monocristalina utilizando un fundente, técnica rutinaria en la producción de cristales (flux growth). Un caso particular es el sistema formado por Y-Pd-B-C, que como hemos mencionado, posee la más alta temperatura crítica superconductor. Este sistema ha sido motivo de mucho estudio ya que existen dudas sobre la fase responsable de sus propiedades electrónicas. En el laboratorio se intentó crecer cristales de este sistema por la técnica del crisol frío y los resultados no fueron satisfactorios. El bulto policristalino mostraba una fractura granular, totalmente diferente a la de los sistemas en donde el crecimiento es factible usando el crisol frío, por ejemplo; $\text{Pr}(1:2:2:1)$, $\text{Dy}(1:2:2:1)$, etc. La superficie de la fractura mostraba un grano fino y muy homogéneo, sin ninguna traza de crecimiento en forma de laminas. Crecer un cristal de este sistema representa un reto en el terreno experimental y, como hemos mencionado, mucho se ha publicado alrededor de este sistema ya que posee la temperatura crítica superconductor más alta y sus propiedades intrínsecas seguirán siendo motivo de discusión mientras no se caracterice plenamente como un cristal simple [28-30]. Sin embargo, el alcance de este trabajo no involucraba el estudio particular de este sistema, por lo que el intento de obtener cristales no fue concluido.

2.3.2 Análisis químico y caracterización estructural de policristales y monocristales del tipo $\text{RENi}_2\text{B}_2\text{C}$ (RE = Ho, Dy, Tb y Pr).

El análisis químico de las muestras se realizó por microscopía electrónica de barrido utilizando rutinariamente dos técnicas analíticas, estas son: espectroscopía por dispersión de energía con analizador de rayos-x y dispersión de longitud de onda (EDX/WDX). Por la técnica EDX no fue posible hacer un análisis cuantitativo confiable, ya que la sensibilidad de emisión de rayos-x para elementos ligeros (carbono y boro) es comparativamente débil. Sin embargo, el análisis por EDX se empleó con la finalidad de observar la presencia de impurezas en la muestra (hasta 1000 ppm).

Tabla 2.1. Análisis cuantitativo realizado en cristales de HoNi₂B₂C y PrNi₂B₂C utilizando la técnica WDX en microscopio de barrido.

Elemento	HoNi ₂ B ₂ C		PrNi ₂ B ₂ C	
	% W esperado	% W (WDX)	% W esperado	% W (DWX)
Ho	52.19	53.88	48.26	47.70
Ni	37.15	37.97	40.21	39.06
B	6.84	3.35	7.40	6.35
C	3.80	4.78	4.11	5.45

Con la finalidad de obtener mayor precisión en la composición de la muestra se utiliza la técnica WDX. Para tener una mayor confiabilidad de la composición se analizan varios puntos de una mismo cristal, debido a que el volumen de excitación del haz incidente sobre la muestra es de alrededor de 1 micra y una penetración de 0.5 a 1 micra. En la tabla 2.1 se muestra los resultados de un análisis típico realizado en un cristal de HoNi₂B₂C y otro de PrNi₂B₂C. El análisis de composición muestra una relación 1:2:2:1, tomando en consideración que los porcentajes de error para los elementos tales como Boro es 5% y carbono 10%. Es importante señalar que en ciertos cristales, principalmente HoNi₂B₂C y DyNi₂B₂C, fue posible observar pequeñas inestabilidades celulares (enrejados dendríticos) dentro del cristal, el análisis químico mostraba fases pobres en níquel, presumiblemente fases con composición cercanas a REB₂C₂. Estas observaciones sugirió realizar tratamientos de recocidos con la finalidad de solubilizar las segregaciones dendríticas.

La caracterización estructural se realizó con un difractómetro de rayos-x para polvos y un difractómetro de 4 círculos. El primero fue empleado para caracterizar el bulto policristalino y el segundo para los cristales simples. La muestra policristalina tratada térmicamente a 1050 °C por 5 días (la muestra en vacío) mostró el patrón de difracción que se observa en la figura 2.2, con índices de Miller característicos de la composición RE(1:2:2:1). Los picos característicos y de mayor intensidad corresponden a los planos y ángulos 2θ de: (112) a ~39.8°, (101) a ~26.8°, (103) a ~36.1°, (004) a ~34.0°, y el (200) a ~51.8°. La posición en 2θ Dy(1:2:2:1), Ho(1:2:2:1) solo varía ligeramente con el radio ató-

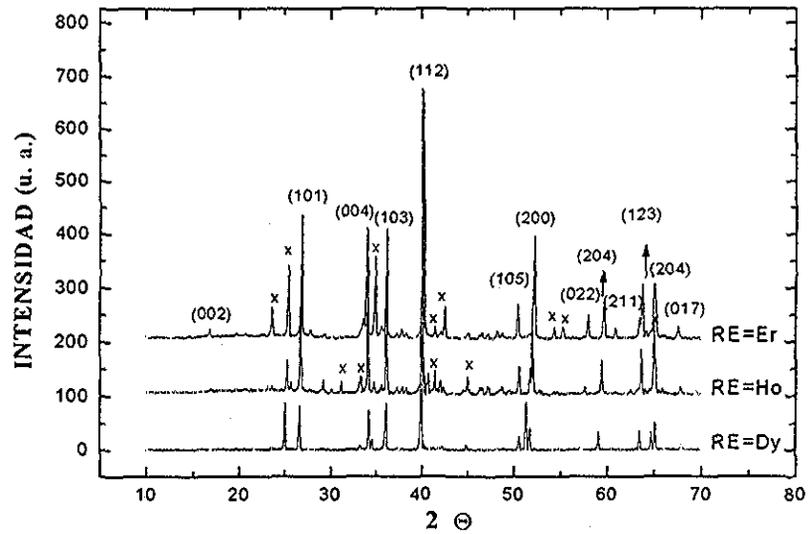


Figura 2.2 Patrón de difracción de rayos-x de los sistemas intermetálicos en bulto de $DyNi_2B_2C$, $ErNi_2B_2C$, $HoNi_2B_2C$. (x) Impurezas presentes RB_2C_2 , $RENi_4B$ y Ni_2B

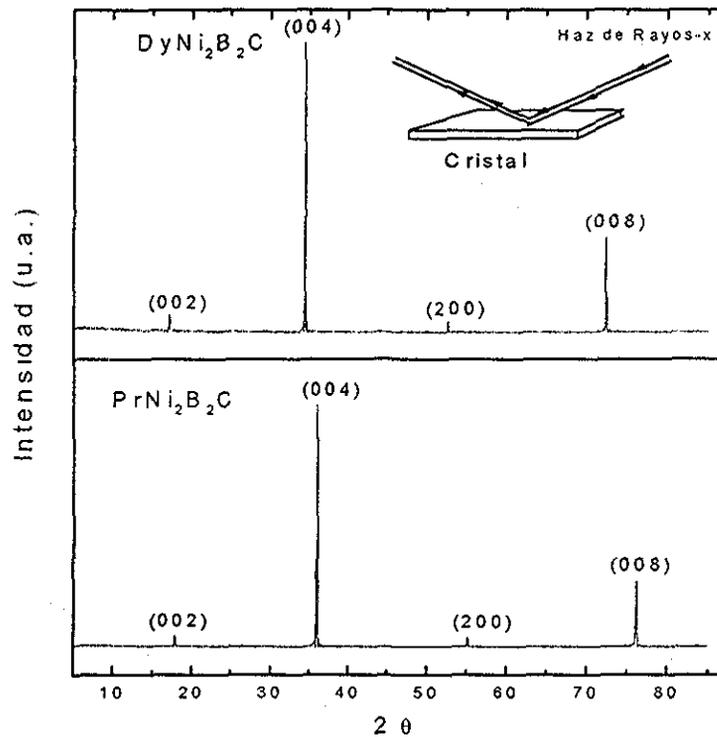


Fig.2.3 patrón de difracción de rayos-x sobre cristales de $DyNi_2B_2C$ y $PrNi_2B_2C$. El haz de difracción incide perpendicular al hábito de crecimiento.

mico del ion lantánido. Existen algunos otros picos que no pertenecen a la estructura correspondiente

De acuerdo a las posiciones en 2θ , la impureza principal tiene la composición REB_2C_2 ($\sim 25.4^\circ$ y $\sim 35.1^\circ$) y en menor cantidad se presentan las fases con composición $RENi_4B$, Ni_2B y Ni_3C . Otros estudios [2,3,31] han mostrado que es posible obtener la fase 1:2:2:1 con niveles de impurezas menores al 7 %, si estos materiales son sometidos a periodos de recocidos largos; generalmente a temperaturas entre $1000^\circ C$ y $1100^\circ C$ por 7-10 días. Por otro lado, se montaron en el difractómetro de polvos las laminas de mayor tamaño extraídos de bulto policristalino, de tal manera que los rayos-x incidieran perpendicular al habito de crecimiento, tal como se muestra en el dibujo interior de la figura 2.3. El espectro de difracción muestra solamente los planos de la familia $\{00l\}$. Este patrón con una sola familia de planos indica la posibilidad de que realmente se trate de un cristal simple ya que sólo se indexan los planos que son perpendiculares al eje c; en los ángulos 2θ de: $\sim 17.2^\circ$ (002), $\sim 34.2^\circ$ (004), $\sim 52.6^\circ$ (200) y $\sim 72.4^\circ$ (008). En el mismo patrón de difracción no se observaron trazas de otras fases, aún cuando las condiciones de potencia (mA y KV) del difractómetro se modificaron, esto debido a que en condiciones normales de operación los picos de mayor intensidad se saturan. Ahora bien, hacer difracción por el método de polvos no es la técnica adecuada para determinar si en realidad se trata de un cristal simple, por lo que es necesario pasar los cristales por un difractómetro para monocristal, resolver la estructura, refinarla y, de esta manera obtener todos los parámetros cristalográficos de los sistemas a estudiar. Para tal propósito, un cristal de cada sistema se pasa por el difractómetro de 4 círculos para monocristal (*Siemens P4*). Los cristales que se seleccionaron para el estudio cristalográfico fueron $RENi_2B_2C$ con $RE = Ho, Dy, Tb$ y Pr . La figura 2.4 presenta como ejemplo, una fotografía de rotación para el cristal $RE = Pr$. Como se puede apreciar, los picos de difracción están bien definidos y no se observa ningún anillo difuso, lo cual sería característico de una fase policristalina o amorfa que pueda estar presente en la muestra. Por otra parte, es importante mencionar que los 26 picos visibles en la fotografía se indexan sin dificultad en el sistema cristalino esperado, tetragonal centrado en el cuerpo (*I*).

Todas las reflexiones fueron colectadas a temperatura ambiente ($23^\circ C$) y los barridos obtenidos para cada reflexión mostraban una alta simetría. Los dos ejemplos de la Fig. 2.5



Figura 2.4. Fotografía de rotación tomada al sistema $PrNi_2B_2C$ con un tiempo de exposición de 10 minutos (Radiación: $Mo-K_{\alpha}$, $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$, 1500 W).

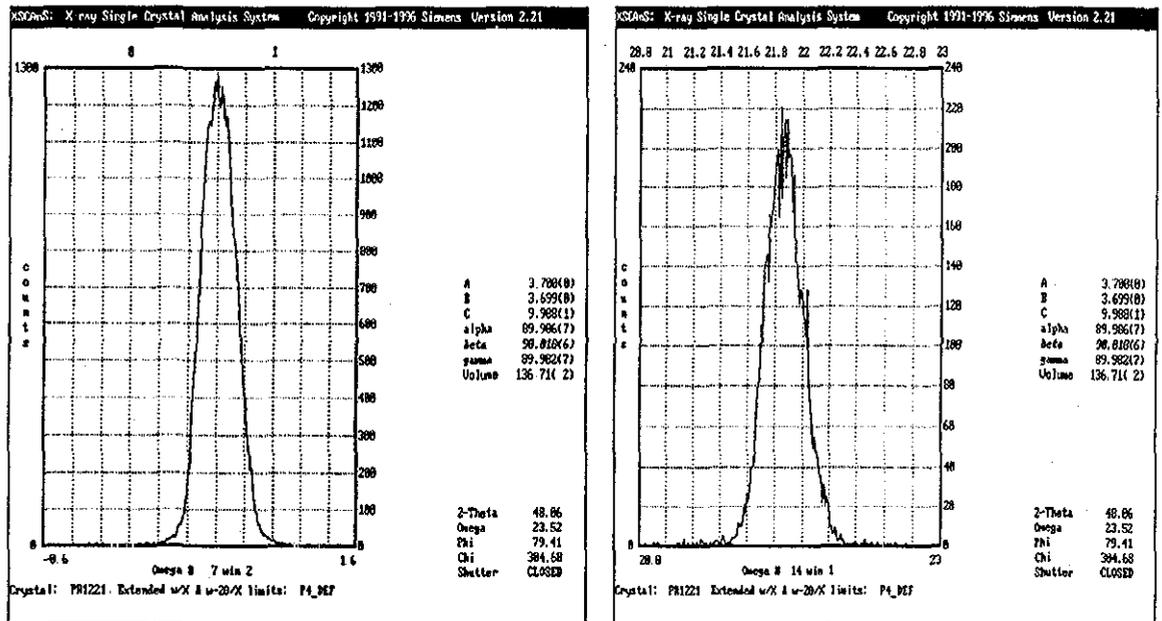


Figura 2.5. Picos de reflexión a bajo ángulo que se hacen incidir para el sistema $PrNi_2B_2C$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

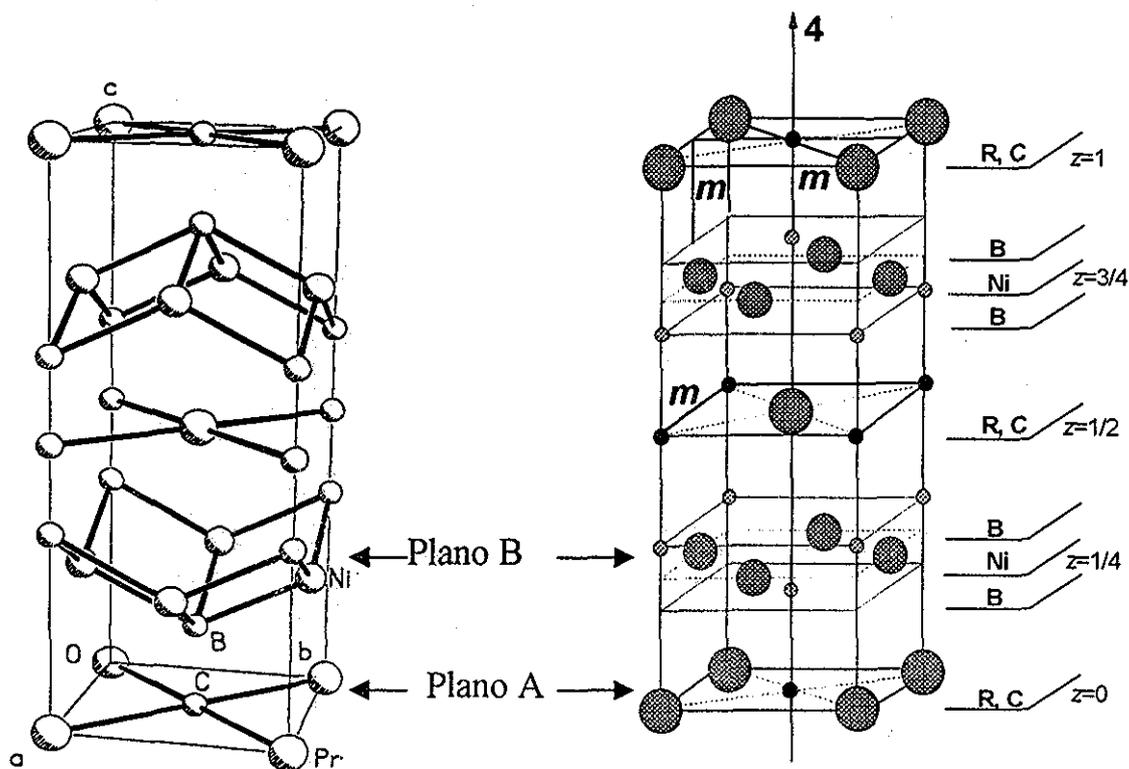


Figura 2.6 Estructura cristalina del sistema $RENi_2B_2C$ con grupo de simetría $I4/mmm$. Los Planos A contienen los átomos de RE-C y los Planos B contienen los átomos Ni-B. z denota la fracción a la que se encuentran los planos a lo largo del eje c .

corresponden a la misma muestra (RE=Pr), para una reflexión a ángulo bajo (reflexión $(1\ 1\ \bar{2})$, $2\theta=2.1^\circ$, izquierda) y otra a ángulo más alto (reflexión $(3\ 1\ 6)$, $2\theta=44.2^\circ$, derecha). Los picos de difracción son simétricos, con máximos bien definidos, ruido de fondo prácticamente nulo y con una anchura del orden de 1° . En el caso de que la muestra fuese amorfa, ni siquiera se observarían picos de difracción. En el caso de que fuera policristalina, no sería posible obtener estos perfiles con un difractómetro de cuatro círculos, y mucho menos refinar los parámetros de celda con unas desviaciones estándares en el intervalo $0.0002-0.0008\ \text{\AA}$, como fue el caso de RE=Pr.

Tabla 3.2 Datos cristalográficos extraídos del refinamiento que se realizó por difracción de rayos-x.

Formula empírica	Pr Ni ₂ B ₂ C	Tb Ni ₂ B ₂ C	Dy Ni ₂ B ₂ C	Ho Ni ₂ B ₂ C
Tamaño cristal / mm	0.40 x 0.15 x 0.06	0.70 x 0.30 x 0.04	0.20 x 0.20 x 0.06	0.30 x 0.20 x 0.06
Grupo espacial	<i>I4/mmm</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>I4/mmm</i>
Parámetro <i>a</i> / Å	3.6996(2)	3.5521(2)	3.53800(10)	3.5109(2)
Parámetro <i>c</i> / Å	9.9885(8)	10.4346(6)	10.5044(4)	10.5127(8)
Volumen celda / Å ³	136.713(15)	131.658(13)	131.488(7)	129.594(14)
Intervalo 2θ (°)	11.76 - 89.54	12.14 - 89.66	12.16 - 89.78	12.26 - 89.78
Reflexiones colectadas	1966	1872	1883	1841
Refl. Independientes (<i>R</i> _{int}) (^a)	200 (5.67 %)	188 (6.44 %)	190 (5.97 %)	189 (8.31 %)
< <i>I</i> / σ(<i>I</i>) > (todos datos)	31.19	39.21	28.74	27.99
Factores de transmisión	0.092 - 0.506	0.048 - 0.286	0.042 - 0.422	0.068 - 0.387
Distancias interatómicas (Å)				
Ni-Ni	2.6160 (16)	2.51171(14)	2.50174(10)	2.48258
variación de los ángulos más importantes(°)				
Ni ₁ -B ₁ -Ni ₁	76.67(7)	73.30(11)	72.97(6)	72.41(15)
B ₁ -Ni ₂ -B ₃	122.60(16)	115.2(2)	114.47(14)	113.3(3)
B ₁ -Ni ₂ -B ₂	103.33(7)	106.70(11)	107.03(6)	107.59(15)
Factores de confiabilidad del refinamiento				
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ / % (^a)	2.32, 5.58	2.32, 5.48	1.45, 2.60	3.35, 8.20
(bondad del ajuste) <i>S</i> (^a)	1.164	1.221	1.163	1.183

$$^{(a)} R_{int} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2} \quad R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}} \quad S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}}$$

Para *R*_{int}, ambas sumas involucran todas las reflexiones colectadas las cuales son un promedio para más de una simetría equivalente. Los índices R son calculadas usando todos los datos independientes. Para *S*, *m* es el número de reflexiones observadas y *n* es el número de parámetros refinados.

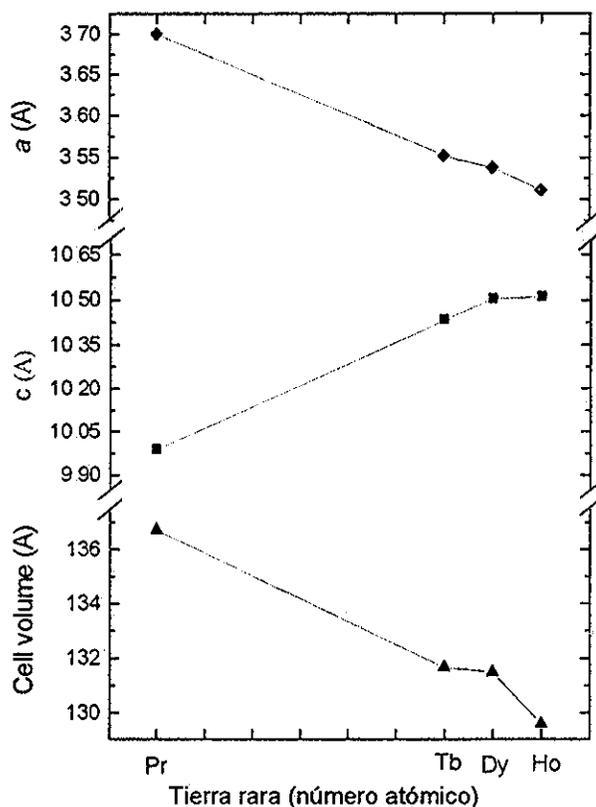


Figura 2.7 Variación de los parámetros de red, a , c y volumen de la celda tetragonal para $(Pr, Tb, Dy, Ho)_{2:2:1}$

El tamaño del mosaico fue estimado usando el pico con reflexión más intenso (004). El ancho medio del pico de difracción (FWHM) se extendía en un intervalo pequeño desde 0.30 (1) para Tb,Pr(1:2:2:1) hasta 0.32(1) en Dy,Ho(1:2:2:1). Las estructuras refinadas a partir de los datos colectados en el difractómetro fueron las esperadas. En la tabla 2.2 se muestran los parámetros cristalográficos extraídos del refinamiento. La figura 2.6 muestra los átomos de las tierras raras formando el esqueleto de la estructura tetragonal (I4/mmm)

Esta estructura ha sido inferida como una variante de la estructura tipo-ThCr₂Si₂ estudiada en una gran variedad de sistemas ternarios del tipo RE-Ni-B y RE-Ni-Si. La modificación de esta estructura proviene de la inserción de átomos de carbono en las capas formadas por las tierras raras. La sustitución de todos los iones de las tierras raras en la estructura produce cambios reticulares fundamentalmente en las capas Ni-B, manifestándose con cambios notables de sus características electrónicas.

Todos los compuestos son isoestructurales con los sistemas previamente reportados para RE = Lu [29]. La estructura consiste en planos de RE-C separados por capas de Ni₂B₂ apilados a lo largo del eje *c*. Los planos de RE-C (Plano A, Fig. 2.6) son perfectamente planas y se pueden sustituir prácticamente todos los iones de las tierras raras; los planos B, en la Fig. 2.6 se presentan como “planos corrugados”. La distancia Ni-Ni se incrementa alrededor de 11 %, cuando se sustituye La por Lu. Este desplazamiento va acompañado de una abertura en los ángulos Ni-B-Ni (tabla 2.2), de tal manera que el “corrugamiento” entre capas permite darle flexibilidad y al mismo tiempo estabilidad a la estructura. En la figura 2.7 se gráfica los parámetros de red y los volúmenes de las celdas de los sistemas estudiados. Se puede observar que la base cuadrada de la celda se hace más pequeña al pasar de Pr a Ho; sin embargo, el parámetro *c* sigue una tendencia opuesta. Se esperaría ver una contracción regular de los lantánidos conforme el radio iónico disminuye y; en efecto, el eje *a* y *b* se contraen conforme el tamaño del ion lantánido disminuye. Sin embargo, el eje *c* sigue una tendencia opuesta y éste aumenta en un 5.2 % en dirección a este eje cuando la celda con Pr es sustituida por Ho. El aumento del eje *c* al sustituir un átomo con radio iónico más pequeño es reflejado también por los ángulos Ni-B-Ni, los cuales varían desde 72.4°(1) para Ho hasta 76.67° (7) para Pr, respectivamente. Las posiciones de los átomos de Ni que están centrados en las caras de la estructura tetragonal (0.5 en *x*, y 0.25 en *z*, ver figura 2.6), tienen una distancia Ni-Ni de 2.4826(1) en Ho₂:2:1 ligeramente más pequeño que la encontrada en el níquel metálico (2.50 Å), sugiriendo un enlace fuerte metal-metal. Al sustituir Pr en la celda, la distancia Ni-Ni aumenta hasta 2.6160(1) Å. El acercamiento entre planos A y B (Fig. 2.6) es reflejo directo de los movimientos reticulares anteriores. Al parecer el aumento de las distancias de los átomos de Ni en la dirección *a* y *b* va acompañado de la disminución en el eje *c*, al sustituir un átomo de radio iónico mayor, tal como Pr. Esto es debido fundamentalmente a que el átomo de boro no está fijo en su

simetría y este dá la impresión de que flota en la estructura, observamos como las posiciones atómicas en z varia de un ion a otro; en Pr $(0x,0y,0.3514z)$ y en Ho $(0x,0y,0.3599z)$. Las capas A y B en la estructura de Pr(1:2:2:1) se hacen más densas y se alejan entre sí. Se observa también que la variación del parámetro a es menor que la del eje- c .

La sustitución de átomos más pesados en la celda tetragonal genera una disminución del volumen de $129.594(14) \text{ \AA}^3$ en Pr hasta $136.713(15) \text{ \AA}^3$ para Ho, tal como lo muestra la figura 2.7. Hasta aquí, hemos podido corroborar la naturaleza monocristalina, así como los principales parámetros y movimientos reticulares de la celda al sustituir los átomos de las tierras raras de los sistemas a estudiar; sin embargo, las mediciones de las propiedades electrónicas de los cristales nos ayudaran a entender la naturaleza intrínseca en estos sistemas intermetálicos.

2.4 Referencias.

- 1 Physical Metallurgy, R. W Cahn, P. Haasen, third revised and enlarged edition (1983), North-Holland physics publishing
2. H Schmidt, A Dertinger, B. Ernstberger, H F Braud, *J. of Alloy and Comp* 262-263 (1997) 459.
3. E. Tominez, E. Alleno, C. Godart, P. Bonville, J. A. Hodges, *J. of Alloy and Comp* 262-263 (1997) 462.
4. C. V. Tomy, G. Balakrishnan, D. McK Paul, *Physica C* 248 (1995) 349.
- 5 M. S. Lin, J H Shieh, Y B You, Y. Y Hsu, J W. Chen, S H. Lin, Y. D. Yao, Y Y Chen, J. C. Ho, H C Ku, *Physica C* 249 (1995) 403.
- 6 N. M. Hong, H Michor, M. Vybornov, T. Holubar, P. Hundegger, W Perthold, G Hilscher, P Rogl, *Physica C* 227 (1994) 85.
- 7 B. C Chakoumakos, M. Paranthaman, *Physica C* 227 (1994) 143.
8. R Nagarajan, *J of Low Temp Phys* 107 (997) 517.
- 9 H Takagi, R J Cava, H Esaki, S. Uchida, J. J. Krajewski, W F. Peck, jr , *Physica C* 228 (1994) 389
10. R. J. Cava, B. Batlogg, T. Siegrist, J. J. Krajewski, W. F. Peck, jr., S. Carter, R. J. Felder, H Takagi, R. B. van Dover, *Phys Rev. B* 49 (1994) 12384
- 11 C. C. Lai, M. S. Lin, Y. B. You, H. C. Ku, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 420 a) Chalmers and King, *Progress in metal physics*, ed Pergamon Press LTD; Vol. 6 (1961) 236.
- 12 L. C. Gupta, *Physica B* 223 & 224 (1996) 56
- 13 L. C. Gupta, *J. of Alloy and Comp.* 262-263 (1997) 22
14. R. Movshovich, M. F. Hundley, J. D. Thompson, P. C. Canfield, B. K. Cho, A. V. Chubukov; *Physica C* 227 381(1994).
15. C. Godart, L. C. Gupta, R. Nagarajan, S. K. Dhar, H. Noel, M. Potel, C. Mazmdar, Z. Hossain, C. Levy-Clement, G. Schiffmacher, B. D. Padalia, R. Vijaraghavan; *Phys. Rev. B* 51 (1995) 489
- 16 A. K Bhatnagar, K. D. D Rathnayaka, D G Naugle, P. C. Canfield; *Phys Rev. B* 56 (1997) 437

- 17 M. Xu, P. C. Canfield, J. E. Ostenson, D. K. Finnemore, B. K. Cho, Z. R. Wan, D. C. Johnston; *Physica C* **227** (1994) 321
- 18 H. Takeya, T. Hirano, K. Kadowaki; *Physica C* **256** (1996) 220.
- 19 F. N. Rhines, Metallurgy and Metallurgical Engineering Series; *Phase diagrams in Metallurgy*; ed. McGraw-Hill (1975) 73
- 20 B. R. Pamplin; *Crystal Growth* second ed. Pergamon Press (1980)
- 21 G. Beher, W. Löser, G. Graw, K. Nenkov, U. Krämer, A. Belger, B. Wehner; *J. Mater. Res.*, **14** (1999) 16
- 22 G. Bher, W. Löser, G. Graw, H. Bitterlich, J. Freudenberger, J. Fink, L. Schultz; *J. of Cryst. Growth* **198/199** (1999) 642
- 23 B. K. Cho, P. C. Canfield, L. L. Miller, D. C. Johnston, W. P. Beyermann, A. Yatskar; *Phys. Rev. B* **52** (1995) 3684.
- 24 P. C. Canfield, P. L. Gammel, D. J. Bishop; *Phys. Today* oct (1998) 40
- 25 J. S. Abell; *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, **12**; Ed. By K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, Elsevier Science Pub., (1989)
- 26 D. W. Oliver G. D. Brower, F. H. Horn; *J. of Crystal Growth* **12** (1972) 125
- 27 V. I. Aleksandrov, V. V. Osiko, A. M. Prokhorov, V. M. Tatarintsev; *Currents Topics in Material Science*, Vol. 1, Ed. By E. Kaldis (1978) 421
- 28 H. Takagi, R. J. Cava, H. Eisaki, J. O. Lee, K. Mizuhashi, B. Batlogg, S. Uchida, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr.; *Physica C* **228** (1994) 389.
- 29 R. J. Cava H. Takagi, B. Batlogg, H. W. Zandbergen, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr, R. B. van Dover, R. J. Felder, T. Siegrist, K. Mizuhashi, J. O. Lee, H. Eisaki, S. Uchida,; *Nature* **367** (1994) 146
- 30 Y. Y. Sun, I. Rusakova, R. L. Meng, Y. Cao, P. Gautier-Picard, C. W. Chu; *Physica C* **230** (1994) 435
- 31 B. C. Chakoumakos, M. Paranthaman; *Physica C* **227** (1994) 143.

3. Transporte electrónico en $RENi_2B_2C$ ($RE = Ho, Dy, Tb$ y Pr)

3.1 Introducción.

Una vez que se han establecido los procedimientos de preparación y caracterización, y se ha discutido la calidad de las muestras, ahora es posible enfocar la atención al estudio electrónico de estos sistemas intermetálicos con electrones $4f$. Este apartado trata de la caracterización electrónica de un grupo de compuestos monocristalinos e isoestructurales. Aquí, se incluyen medidas de resistividad (ρ), susceptibilidad (χ), y magnetización (M), calor específico, (C_p); todas estas medidas como función de la temperatura, (T). Además, se incluyen resultados experimentales obtenidos por técnicas más avanzadas (difracción de neutrones) extraídas de la literatura, con la finalidad de obtener una descripción y un análisis sistemático más completo, que ayuden a explicar los fenómenos que presentan este grupo de materiales

Los compuestos investigados en este capítulo son $RENi_2B_2C$ con $RE=Ho, Dy, Tb$ y Pr . Los compuestos $Dy, Ho(1:2:2:1)$ exhiben superconductividad y orden magnético, en tanto el $Tb, Pr(1:2:2:1)$ exhiben solamente ordenamiento magnético a bajas temperaturas. Hemos mencionado en capítulos anteriores que estos fenómenos ocurren a temperaturas mucho más elevadas que los sistemas remicentes (fases de Chevrel y boruros de rodio intermetálicos), motivo que justifica la extensa literatura que existe alrededor de estos novedosos materiales. No obstante, hay varios tópicos de extraordinario interés que han mantenido la atención de diversos grupos de investigación en este campo. El primero es el fenómeno de superconductividad doble reentrante que sucede en el sistema basado en holmio, en donde la superconductividad aparece a una segunda temperatura crítica, (T_{c2}). El segundo es la aparición de la superconductividad en un estado magnéticamente ordenado ($T_c < T_N$), tal como se observa en el sistema basado en disprosio. En tercer lugar se ha establecido la más alta temperatura de ordenamiento antiferromagnético en los sistemas que no presentan superconductividad, como sucede en los compuestos basados en $GdNi_2B_2C$ y $TbNi_2B_2C$ (19 y 15 K); y finalmente, el comportamiento de fermión pesado que es observado en medidas de calor específico en sistemas de $YbNi_2B_2C$ y, recientemente en el compuesto de $PrNi_2B_2C$.

Las propiedades electrónicas de Ho,Dy(1:2:2:1) son susceptibles a factores metalúrgicos (método de preparación, tratamientos térmicos, etc); por consiguiente, se ha reportado ampliamente el comportamiento singular en monocristales y policristales de estos dos compuestos. Las medidas de resistencia a bajas temperaturas ($T < 10$ K) en Ho(1:2:2:1) muestran el estado reentrante en monocristales sólo bajo la aplicación de un campo magnético externo; sin embargo, en policristales el estado reentrante se manifiesta sin necesidad de aplicar un campo magnético externo. Por otro lado, el DyNi₂B₂C inicialmente no reportó superconductividad al prepararse en policristales, posteriormente se observó superconductividad alrededor de 4.5 K al someterlos a diferentes tratamientos térmicos y finalmente, al obtenerse monocristales se estableció una temperatura crítica de alrededor de 6.2 K [5,6]; concluyéndose la fuerte dependencia de estos dos sistemas con los métodos de preparación [1-4]. Aquí, se discutirá con cierta amplitud, apoyándonos en otras investigaciones, si estos dos fenómenos compiten y/o coexisten, y porqué –basándonos en nuestras observaciones experimentales- el estado reentrante en policristales/monocristales es diferente.

Con relación a los compuestos de Tb,Pr(1:2:2:1) es interesante mostrar las propiedades electrónicas sobre cristales simples crecidos por una técnica alternativa a la ruta establecida en la literatura (fundente); ya que al parecer, para el caso particular del Pr(1:2:2:1) la técnica del fundente no ha resultado ser un procedimiento efectivo para obtener cristales. El método del crisol frío, empleado en este trabajo resultó ser una técnica efectiva para producirlos y estudiarlos. Pocos datos experimentales son disponibles en policristales de PrNi₂B₂C [7,8] y existen controversias en cuanto a los tipos de ordenamientos y comportamiento que muestran a bajas temperaturas. Los primeros estudios por difracción de neutrones en Pr(1:2:2:1) revelaron una transición antiferromagnética a 4 K con una estructura magnética análoga a la observada en DyNi₂B₂C y en HoNi₂B₂C [9]. Posteriormente, medidas magnéticas realizadas en policristales mostró una anomalía a 15 K, relacionándola con una segunda transición antiferromagnética [10]. Recientemente, en medidas de calor específico se determinó un coeficiente de Sommerfeld poco más alto que el observado en YbNi₂B₂C, presumiblemente, como consecuencia de una fuerte hibridación entre los electrones de conducción y los electrones *f* del Pr [11]. Estos resultados mostraron al segundo fermión pesado de esta serie de borocarburos intermetálicos

A pesar de la gran cantidad de investigación experimental que se ha publicado desde su descubrimiento hasta nuestros días, existen muchas dudas que resolver en torno a estos nuevos sistemas cuaternarios intermetálicos basados en boro y carbono. Los estudios que mostramos aquí arrojan resultados interesantes que a continuación analizamos y discutimos.

Antes de proseguir con el análisis y la discusión de estos sistemas, vale la pena recalcar que las muestras bajo estudio en este trabajo de investigación corresponden sólo a cristales simples crecidos por el método del crisol frío, ya que como hemos mencionado, la información electrónica es más esencial que si se obtuviera de un policristal, además, se compararán y se apoyará la discusión con los cristales reportados en la literatura cuyo método de preparación ha sido utilizando el método del fundente y zona flotante.

3.2 Superconductividad y magnetismo en $RENi_2B_2C$ ($RE = Ho, Dy, Tb$ y Pr).

3.2.1 Medidas de resistencia en $HoNi_2B_2C$ y $DyNi_2B_2C$.

Como hemos mencionado, los compuestos más interesantes en cuanto a sus propiedades superconductoras y magnéticas son sin duda, estos dos sistemas. El sistema basado en $Ho(1:2:2:1)$ muestra el fenómeno de superconductividad doble reentrante como resultado de una compleja interacción entre el ordenamiento magnético y el superconductor. Por otro lado, el sistema $DyNi_2B_2C$ es el único miembro de esta serie, en donde la temperatura de transición superconductoras ($T_c \sim 6$ K) está por abajo de la temperatura de ordenamiento antiferromagnético ($T_N \sim 11$ K). Estos fenómenos son extremadamente raros en la naturaleza; y además del $Dy(1:2:2:1)$, pocos compuestos se conocen con estas características, entre los que podemos citar están; los compuestos intermetálicos de $Er_2Fe_3Si_5$ ($T_N \sim 2.9$ K y $T_c \sim 1$ K) y $Ib_2Mo_3Si_4$ ($T_N \sim 19$ K y $T_c \sim 1.5$ K) [11a]. A diferencia de estos sistemas, el compuesto basado en $Dy(1:2:2:1)$ brinda la oportunidad de estudiar la interacción mutua de estos singulares fenómenos a una escala de temperatura más alta.

A continuación mostramos la discusión de los resultados experimentales realizados sobre estos dos sistemas.

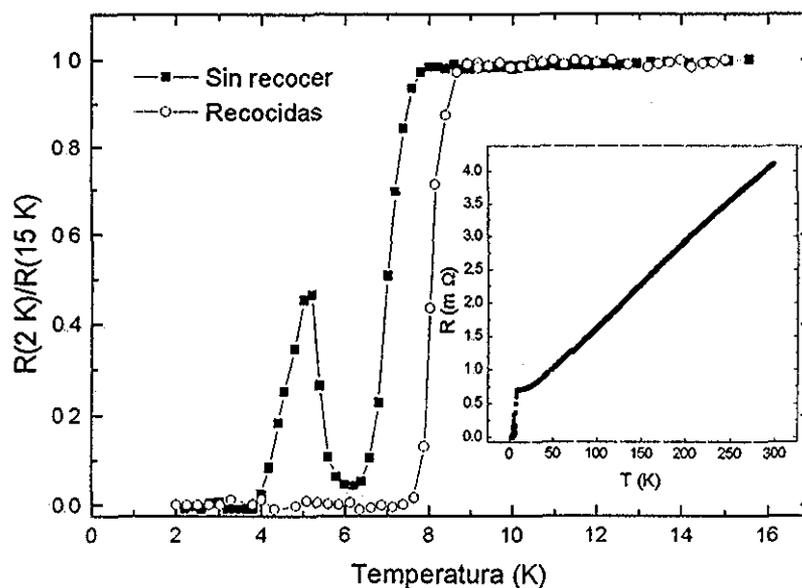


Figura 3.1. Medida de resistencia contra temperatura en un cristal de $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ sin y con recocido a 1050°C en vacío. Las medidas de resistencia se realizan sobre el plano a-b.

En la figura 3.1 se muestra la dependencia de la resistencia con la temperatura ($R_{a-b}-T$) de dos muestras de holmio; una sin recocer y otra recocida en vacío por una semana a 1100°C . Es interesante observar en la figura principal, el comportamiento extremo (reentrante y no-reentrante) en un cristal de $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Como hemos mencionado en capítulos anteriores, éste comportamiento extremo ha sido motivo de un amplio trabajo experimental. En la muestra que no ha sido sometido a ningún tratamiento térmico se observa que al disminuir la temperatura el sistema presenta el inicio de la temperatura crítica superconductor a ~ 7.8 K (sin que la resistencia sea cero); al seguir disminuyendo la temperatura el sistema sale del estado superconductor y la resistencia empieza a aumentar teniendo un máximo a ~ 5.2 K, para luego disminuir y volver a entrar al estado superconductor a ~ 4 K (T_{c2}), este comportamiento se conoce como superconductividad doble reentrante. Es importante mencionar, que éste comportamiento fue observado por primera vez en muestras policristalinas [1,3] y al estudiarse en monocristales crecidos por el método del fundente, el sistema no mostró el comportamiento doble reentrante que se manifiesta muy claramente, como hemos mencionado, en medidas realizadas sobre policristales. Esta diferencia en el

comportamiento de la resistencia generó polémicas y gran cantidad de trabajo experimental sobre policristales, llegando a la conclusión de que las propiedades electrónicas son sensibles a la estequiometría, principalmente del boro y carbono, así como de la historia térmica a la que es sometida la muestra policristalina [12].

En la figura 3 1, podemos observar el comportamiento reentrante observado (por primera vez) en un monocristal; por lo que, la única diferencia de éste con otros cristales previamente estudiados, proviene de la manera en que fue sintetizado. Es interesante observar cómo el cristal al ser sometido a un tratamiento térmico de recocido, el estado reentrante desaparece y el inicio de la temperatura crítica (T_c) superconductor se incrementa a 8 4 K. La resistencia como función de la temperatura $R(T)$, de la muestra recocida, es similar a los cristales preparados por el método del fundente [4]. Estos resultados nos sugieren que la presencia del estado reentrante en policristales y monocristales está conectado principalmente a la homogenización y relajación de esfuerzos, vía la cancelación de defectos lineales y superficiales (dislocaciones y cúmulos ó segregación de segundas fases menores al 1%) durante el recocido. Para entender lo que está sucediendo es importante mencionar la diferencia que existe entre un monocristal crecido por el método del fundente y otro crecido por el método del crisol frío (CF). El crecimiento de cristales por el método del fundente utiliza una solución de Ni_2B cuya función es bajar el punto de fusión del sistema que se quiere crecer. El fundente produce un líquido sobresaturado con una temperatura 200 ó 300 °C más abajo del punto de fusión del sistema. Las condiciones de crecimiento se realizan con una rampa de enfriamiento muy lenta (que en ocasiones tarda días), partiendo desde la temperatura de fusión. Estas condiciones permiten que la nucleación y el crecimiento de cristales sean cercanos a las condiciones de equilibrio, dando lugar a cristales muy relajados; es decir, los esfuerzos residuales vía defectos lineales y superficiales son mínimos [13,14]. Lo contrario sucede en los cristales empleados en este estudio. Aquí, los cristales nuclean y crecen bajo condiciones fuera del equilibrio (rápido enfriamiento) [15,16]; es decir, se producen cristales con esfuerzos residuales significativos debido al congelamiento de una fase que inicia su proceso de formación entre los 1500-1700 °C (ver diagrama de fases de la Fig 2 1). Lo anterior implica entonces, de alguna forma, que el tratamiento de recocido está conectado con procesos a escala atómica; esto es, desplazamiento de vacancias, cancelación

de dislocaciones, solubilidad total de fases celulares (fases ricas en níquel tal como se ha observado en cristales crecidos por zona flotante) dentro del cristal (<5%), etc., [17,18]. Conociendo estas diferencias, ahora es factible analizar los efectos asociados a estos procesos desde dos puntos de vista: el primero, desde el punto de vista estructural y el segundo, de las medidas de resistencia en función de la temperatura. Con relación al punto estructural, se puede decir que la energía suministrada durante el tratamiento de recocido sirve para relevar los esfuerzos residuales en el régimen elástico; la relajación del material proviene fundamentalmente de una disminución considerable de la densidad de defectos y de la tensión en la red. Los cambios reticulares son despreciables (parámetros de red, mosaicidad, etc.); sin embargo, la discusión puede prosperar desde el punto de vista de las medidas de resistividad como función de la temperatura, ya que nos puede dar una pauta de lo que ocurre y complementar éste análisis. Estos resultados nos permiten abordar con cierto detalle la discusión en el sistema de $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ y también nos permite hacer uso de los mismos argumentos para explicar la dependencia de la T_c en el sistema de disprosio, que como se ha documentado [2,19] presenta características similares a las de $\text{Ho}(1:2:2:1)$; es decir, una fuerte dependencia de las condiciones de preparación con las propiedades electrónicas.

Los resultados cristalográficos obtenidos en cristales recocidos y sin recocido son los siguientes: no se observaron cambios reticulares significativos; el volumen de la celda disminuye al ser recocido de $131.65(13) \text{ \AA}^3$ a $131.51(2) \text{ \AA}^3$ (caso del $\text{Tb}_2:2:1$) y se aprecia una relajación de 0.1% en la red. El cambio reticular más apreciable ocurre a lo largo del eje c. En este contexto y a pesar de que el factor de confiabilidad del refinamiento fue bueno ($R_w < 5\%$, Tabla 2.2) se observó, que el ancho medio del pico (AMP) de difracción de r-x sufrió una variación de 0.01° en 2θ (0.30° para la muestra sin recocido y 0.31° para la muestra recocida). Estos valores son muy similares en ambas muestras por lo que no se puede conjeturar sobre las variaciones del tamaño del mosaico.

Un cambio apreciable observado en los datos extraídos del refinamiento de rayos-x fue un incremento de la anisotropía térmica vibracional ($U_{x,y,z}$) en todos los átomos de la muestra recocida. El resultado es que los grados de libertad (movimiento de los átomos en las tres direcciones del cristal) aumentaron en la dirección x-y; el efecto más marcado es sobre los átomos de carbono, donde casi no existe agitación térmica en la dirección z (vibración nula).

en esta dirección). Los estudios recientes de estructura de bandas y efecto isotópico [20,21] parecen confirmar que la alta frecuencia fonónica asociada al átomo de B está conectada con la superconductividad y, aunque el papel del carbono no es muy claro en estos sistemas, esta marcada agitación vibracional en el átomo de carbono sobre la dirección x-y podría estar conectada al desarrollo de la superconductividad, ya que, estudios iniciales en el ternario YNi_2B_2 no muestran superconductividad hasta 1.8 K [22] y curiosamente la introducción de carbono en la posición reticular $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ produce la aparición de la superconductividad a $T_c=15.5$ K. Como conclusión se puede decir que los cambios estructurales son despreciables durante el proceso de recocido y poca información de la dinámica de recocido se puede conjeturar desde el punto de vista estructural.

De las medidas de resistividad en función de la temperatura (gráfica insertada en la figura 3.1) es factible extraer la razón de resistencia residual ($RRR=R_{300K}/R_{2K}$). Para el caso de policristales, este cociente ha sido frecuentemente utilizado para medir de grosso modo la pureza de una fase; en el caso de monocristales, representa una medida de la perfección del cristal. Los principios generales son similares a los cambios de la resistencia observados al diluir átomos extraños, en una matriz metálica ó en solución sólida (reglas de Matthiessen) [23]; de acuerdo a estas reglas, las impurezas incrementan el valor de la resistencia residual. En sistemas policristalinos la RRR muestra valores más bajos que en monocristales. Los datos que a continuación se presentan son extraídos de la literatura y respaldan la conexión de esta relación (RRR) con la densidad de defectos (vacancias y todo tipo de dislocaciones), presencia de segundas fases y la T_c en estos sistemas. Bher et al. [24] en su estudio de la influencia de la composición y el tratamiento térmico sobre la composición de la fase y las propiedades superconductoras en Y-Ni-B-C mostró que la temperatura crítica superconductoras aumentaba conforme aumentaba la razón de la resistencia residual, llegando a un máximo de $RRR \sim 10-15$ y una $T_c \sim 14-15.5$ K. Los estudios de rayos-x muestran que el incremento de la RRR y la T_c están relacionados principalmente con la disminución de segundas fases. Aun así, la mayoría de los estudios realizados sobre policristales muestran que a pesar de tener fases suficientemente puras y la óptima T_c , la RRR no alcanza los valores obtenidos en los cristales crecidos por el método del fundente, los cuales han mostrado una relación de la resistencia residual entre 18 y 20 en el caso de cristales de YNi_2B_2C ($T_c \sim 15.5$ K) [38]. Ahora bien, debido a que los cristales crecidos por

el método del fundente requieren de períodos largos para su crecimiento, éstos se desarrollan con una mayor perfección (menos deformación reticular como resultado de una mejor orientación de los mosaicos y además una considerable disminución de defectos y segundas fases por la ausencia de fronteras de grano), la cual, se refleja por una RRR alta. Otros casos que corroboran la conexión cercana entre la cantidad de defectos, impurezas y esfuerzos residuales o reticulares con la razón de la resistencia residual, lo podemos encontrar en los experimentos realizados en sistemas monocristalinos de $(Y, Ho, Tb)Ni_2B_2C$ que fueron crecidos por la técnica de zona flotante [25]. Las muestras de $Y(1:2:2:1)$ se les determinó la RRR en diferentes secciones del cristal, encontrándose valores de $RRR=14-16$ en la zona intermedia del cristal con la más alta $T_c \sim 15.2$ K, y por otro lado, valores de $RRR \sim 5-8$ en los extremos del cristal (secciones del cristal con zonas ricas en níquel) y $T_c \sim 13-14.2$ K. Los cristales extraídos por esta técnica no alcanzan los valores de RRR alcanzados en los cristales crecidos por el método del fundente y la diferencia entre un método y otro ha sido atribuida a inestabilidades celulares dentro del cristal (segregación de segundas fases) y/o tensiones internas relacionadas con la técnica de crecimiento por zona flotante [25]. De esta manera podemos concluir que la RRR más baja en policristales está directamente relacionada con el incremento de la densidad de defectos y segundas fases, menores al 5 %.

Apoyándonos en los antecedentes anteriores, ahora podemos analizar nuestros resultados y discutir la ausencia/presencia del estado doble reentrante observado en mediciones de R vs T en monocristales y policristales.

Los cristales de $HoNi_2B_2C$ crecidos por la técnica del crisol frío sin recocer muestran una RRR baja; ésta es del orden de 6.5 y una T_c de ~ 7.6 K. Los valores de RRR para este cristal son poco más bajo que los valores reportados para policristales (RRR entre 2 y 5, T_c 7-8 K) [25a,]. En ambas muestras se manifiesta la superconductividad doble reentrante. En el cristal recocado se observó un aumento en la RRR de alrededor de 14.5 y un incremento de la T_c de alrededor 8.4 K y el estado doble reentrante desaparece. El comportamiento y los valores son similares a los obtenidos en cristales crecidos por el método del fundente ($RRR=8.5$ y $T_c \sim 8.1$) [4].

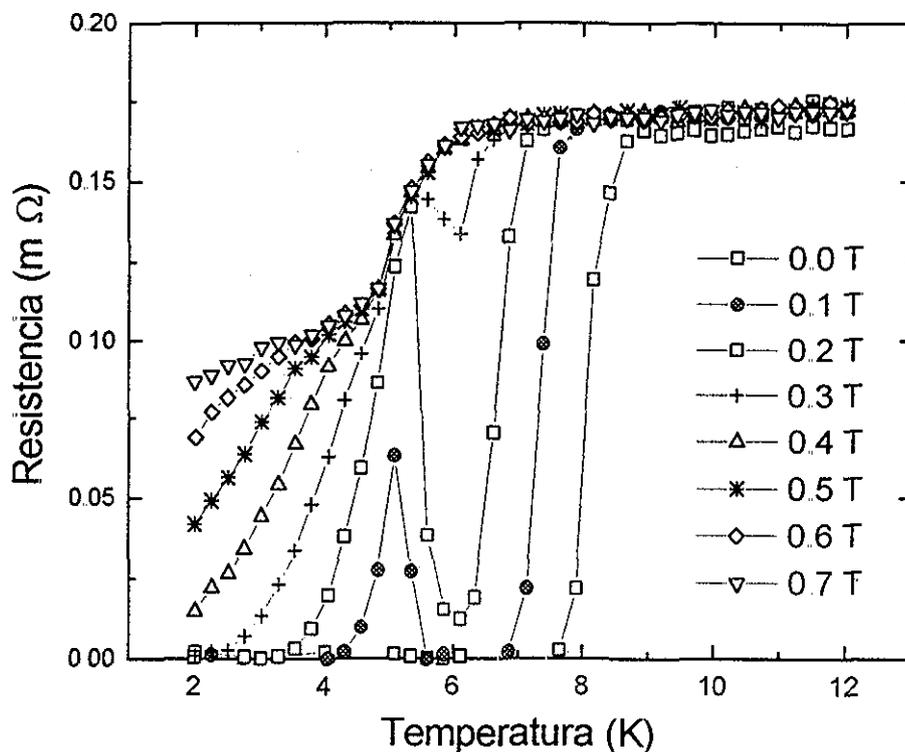


Figura 3.2. Medidas de resistencia contra temperatura en un cristal de $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ recocido por 5 días en vacío, con campos magnéticos aplicados de 0 hasta 0.7 T en la dirección a-b.

Estos resultados sugieren que la presencia/ausencia del estado reentrante (sólo en medidas de R vs T) en monocristales sin recocer y policristales son promovidas principalmente por los defectos lineales y superficiales en las muestras de $\text{Ho}(1:2:2:1)$. Es importante señalar que al aplicar un campo magnético en monocristales recocidos se observa el estado doble reentrante; tal como se muestra en la figura 3.2. Estos resultados muestran que los mecanismos responsables de este fenómeno son de origen magnético y de orden microscópico (transiciones magnéticas), y no macroscópicos (condiciones de la muestra); sin embargo, estas últimas condiciones juegan un papel importante para que el estado doble reentrante se presente. La hipótesis que a continuación planteamos esta apoyada por estudios de difracción de neutrones extraídos de la literatura [9,36] donde se ha observado

una transición de naturaleza ferromagnética y que se aborda con detalle en el apartado 3.2.3 de esta sección. Nosotros suponemos que la deformación reticular y la presencia de una gran cantidad de defectos en policristales y cristales sin recocer promueven la nucleación o la formación de zonas energéticamente favorables para la formación de dominios ferromagnéticos, que se anclan y se suman a la intensidad de esta fase magnética (esta transición tiene un máximo en intensidad a 5.2 K); y a su vez interfiere fuertemente con la superconductividad. Esto podría explicar la presencia del estado doble reentrante en policristales y monocristales sin recocer. De forma contraria sucede en el monocristal crecido por el método del fundente y cristales recocidos (método del CF); bajo estas condiciones (cristales relajados con mínima deformación reticular), la superconductividad doble reentrante en medidas de resistencia no se presenta debido a que la componente ferromagnética no tiene zonas energéticamente favorables para que se ancle en el cristal; de tal forma que es apantallada por la transición antiferromagnética que empieza a incrementarse en intensidad a medida que la temperatura decrece (ver figura 1.11) y que coexiste con la superconductividad a más bajas temperaturas [26,27]

En la figura 3.3 se muestran las medidas de resistividad contra temperatura para el sistema de $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ a bajas temperaturas (2-25 K); para cristales sin recocer, así como cristales recocidos a 1100 °C por 5 días. La gráfica insertada en la misma figura revela el comportamiento en todo el intervalo de temperatura, esto es, desde 300 K hasta 2 K. En la figura principal se puede observar dos transiciones marcadas por la súbita caída de la resistencia; la primera caída de la resistencia a 10.5 K ha sido atribuida al ordenamiento magnético que ocurre a esta temperatura y que previamente ha sido caracterizada como una transición antiferromagnética (AFM) mediante medidas de difracción de neutrones y magnéticas $\chi(T)$, [9,5,28]. A más baja temperatura se muestra otra caída de la resistividad que es señal de un estado superconductor (~ 3.2 K), sin resistencia cero hasta 2 K. Después del tratamiento de recocido, el sistema muestra $R=0$, señal del estado superconductor, mostrando un corrimiento del inicio de la T_c hasta 5.2 K.

Es importante notar que la transición AF no varía en temperatura con el tratamiento de recocido. Como se puede apreciar, tenemos el ejemplo no muy común, en donde el estado superconductor condensa en un estado magnéticamente ordenado ($T_N > T_c$) y la superconductividad y antiferromagnetismo coexisten por debajo de 5.2 K.

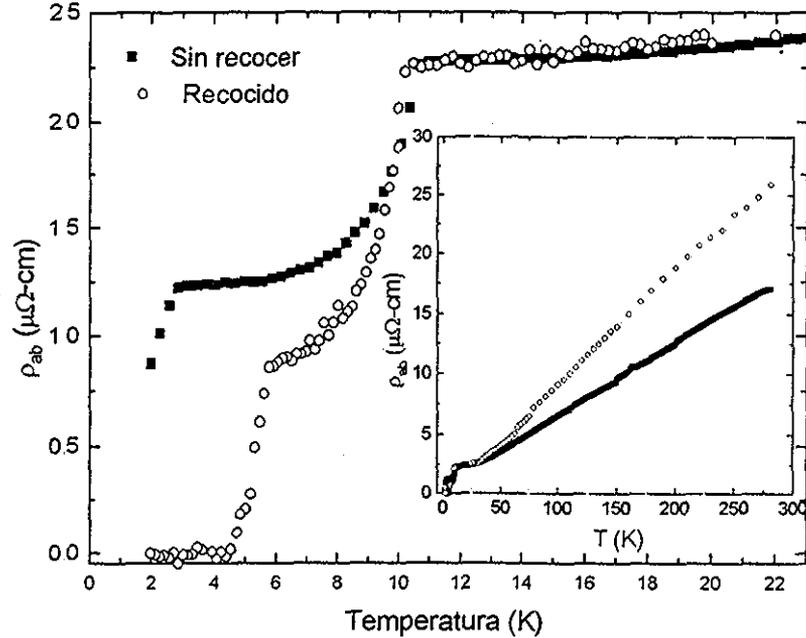


Figura 3.3 Medidas de resistividad contra temperatura medida sobre el plano a-b de un cristal simple de $DyNi_2B_2C$, en condición sin recocer y recocida. La gráfica interior muestra la resistividad como función de la temperatura de 2 a 300 K

El bajo valor de T_c obtenido en los cristales crecidos por el crisol frío no es la óptima ($T_c \sim 6.2$ K) y, esto ha sido atribuido a la deficiente operación de recocido y responde a una posible oxidación durante esta operación, como lo revelan estudios realizados por EDX, en donde se aprecia un pequeño pico en el espectro de energía correspondiente al del oxígeno. Los resultados muestran que la superconductividad es igual ó incluso más sensible a los esfuerzos residuales, tomando en consideración que durante el recocido el sistema se relaja, vía cancelación de defectos de manera muy similar a lo que sucede en el sistema de holmio, previamente analizado. Por otro lado, vale la pena mencionar que este sistema sintetizado en bulto presenta la fase $Dy(1:2:2:1)$ con un menor nivel de impurezas (por rayos-x), que, por ejemplo, la muestra de $Ho(1:2:2:1)$; es decir, la fase $Dy(1:2:2:1)$ presenta una mayor estabilidad cuando sale de la fundición, mostrando una ligera variación al ser recocida. Kuznietz et al [29] revelaron en sus estudios estructurales que la fase presente correspondía principalmente a la composición $Dy(1:2:2:1)$, a pesar de esto, sus propiedades electrónicas

no eran reproducibles. Los cristales crecidos por la técnica del crisol frío muestran una marcada diferencia en sus propiedades electrónicas a bajas temperaturas, a pesar de que los rayos-x no muestran diferencias desde la fundición/recocido. En policristales el sistema de Dy(1:2:2:1) tiene menor cantidad de impurezas que en policristales de Ho(1:2:2:1), de acuerdo al espectro de rayos-x; sin embargo, el sistema Dy(1:2:2:1) es mucho más sensible a la superconductividad que el sistema basado en Ho(1:2:2:1).

Analizando los resultados de la resistividad en el intervalo de temperatura de 300 a ~50 K, observamos el característico comportamiento metálico de estos sistemas. A temperatura ambiente la resistencia es menor en cristales sin recocido; sin embargo, cuando la muestra es recocida la resistencia aumenta. A bajas temperaturas no existe cambios significativos en la resistividad entre una muestra y otra, justo unos grados Kelvin antes de que ocurra el ordenamiento magnético a 10.5 K. La RRR es del orden de 14 para la muestra que no ha sido recocida y ésta aumenta a 21 cuando la muestra es recocida. Los cristales crecidos por el método del fundente, muestran una RRR ~ 25-32, señal de una mejor cristalinidad (tamaño de mosaico grande y menos defectos) y una $T_c \sim 6.0-6.2$ K [4,5]. Tomy et al [6] han mostrado en policristales ($\text{DyNi}_2\text{B}_x\text{C}_y$), que este sistema es muy sensible a la composición de elementos ligeros (B y C) y que la señal diamagnética más fuerte ocurre en la composición Dy(1:2:2:1); la RRR estimada en policristales es de 22 con T_c de ~6 K. Cho et al [5] caracterizaron electrónicamente el primer monocristal, mostrando con más precisión las temperaturas a las cuales ocurrían las transiciones de fase. La RRR estimada en este cristal fue de 27. Estudios recientes realizados en este sistema a temperaturas por debajo de 1.8 K, en cristales pulidos y con RRR ~32 han revelado que este sistema reentra a más bajas temperaturas cuando es aplicado un campo magnético paralelo al plano a-b [30]. Estos estudios sugirieron una transición metamagnética por debajo de 2 K; sin embargo, los detalles de esta transición no han sido esclarecidos debido a la falta de estudios de difracción de neutrones en el rango de los 300 a 50 mK. La marcada anisotropía electrónica a bajas y altas temperaturas en los sistemas de Dy(1:2:2:1) y Ho(1:2:2:1) muestra la complejidad electrónica (superconductividad, metamagnetismo, doble reentrante, etc) que está presente en estos complicados e interesantes sistemas, los cuales siguen siendo motivo de estudios [35].

La conclusión de nuestros estudios en monocristales de Ho,Dy(1:2:2:1) han revelado la presencia de la superconductividad a temperaturas muy similares que las muestras sintetizadas por otros métodos, la desaparición del estado reentrante en cristales recocidos por el método del crisol frío y la aparición de este fenómeno en medidas de R(T) en policristales (caso del holmio), están directamente relacionados a la presencia de una gran cantidad de defectos y no con factores estequiométricos, como se a sugerido en otros estudios [12,25,26]. Por otro lado, hemos observado que las transiciones magnéticas tienen una dependencia mínima con la historia térmica del HoNi₂B₂C y DyNi₂B₂C.

3.2.2. Medidas de resistencia en TbNi₂B₂C y PrNi₂B₂C.

La figura 3.4 muestra la gráfica de resistividad como función de la temperatura en dos sistemas que no muestran superconductividad hasta 300 mK. La resistividad fue medida sobre el plano de crecimiento (plano *ab* de la estructura tetragonal) de los monocristales de TbNi₂B₂C y PrNi₂B₂C. En TbNi₂B₂C se observa a bajas temperaturas una disminución abrupta de la resistividad que ocurre a 14.8 K, que por medidas de difracción de neutrones ha sido atribuida a un ordenamiento antiferromagnético (AFM) [36]. A altas temperaturas se observa el típico comportamiento metálico y el coeficiente promedio de la resistividad es $d\rho_{ab}/dT \approx 0.16 \mu\Omega\text{-cm/K}$ en el intervalo de 100-300 K, valor muy cercano a los datos extraídos en cristales crecidos por el método del fundente (0.15) [31]. La razón de la resistencia residual (RRR) en este sistema se estimó alrededor de 10. Este valor está por abajo del estimado para monocristales crecidos por el método del fundente, cuyo valor alcanzó 16 [31]. En la misma figura se puede ver el comportamiento del sistema Pr(1:2:2:1). La razón de la resistividad $\rho_{ab}(300\text{ K})/\rho_{ab}(1.8\text{ K})$ es de 11, valor muy similar al obtenido en las muestras de holmio al ser recocida. El coeficiente promedio de la resistividad es $d\rho_{ab}/dT \approx 0.12 \mu\Omega\text{-cm/K}$ en el intervalo de 100-300 K. Este valor es inferior al reportado para otros miembros RE(1:2:2:1); Ho(0.15), Er(0.15), Dy(0.13), Tm(0.16) y Lu(0.15) [4,31]. La resistividad medida sobre el plano de crecimiento (plano a-b) varía en forma aproximadamente lineal con la temperatura hasta 100 K, como se esperaría en un buen metal. Se aprecia una ligera curvatura entre 100 y 300 K. Nosotros nos inclinamos

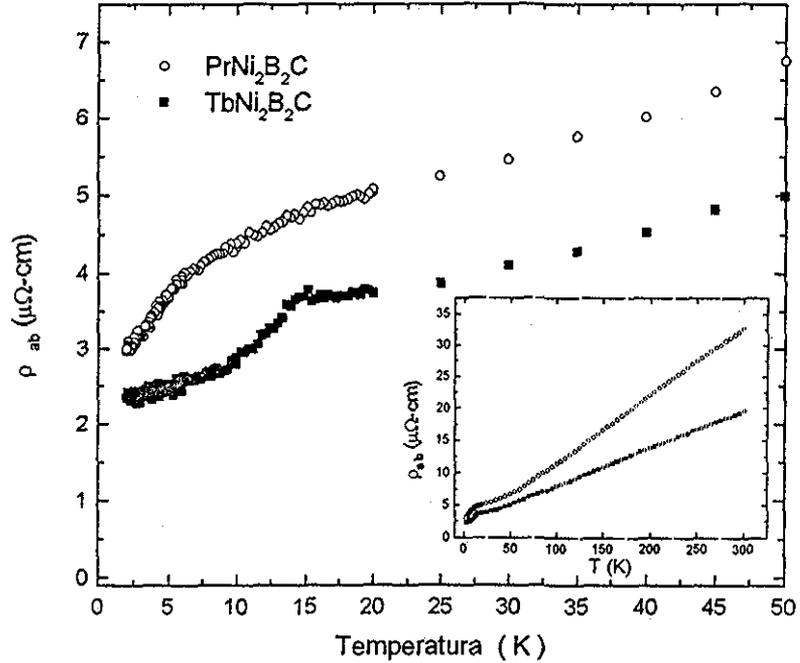


Figura 3.4. Medidas de resistividad contra temperatura en cristales de $TbNi_2B_2C$ y $PrNi_2B_2C$, medidas sobre el plano a - b . La gráfica interior muestra el comportamiento de la resistividad de 2 a 300 K.

a pensar que esta ligera curvatura en $Pr(1:2:2:1)$ podría estar relacionada con efectos de campo cristalino o bien a una fuerte interacción electrón-fonón como se ha inferido en otros sistemas homólogos, tales como $Tb,Er(1:2:2:1)$ [31,13]

El $PrNi_2B_2C$ muestra una alinealidad por debajo de 100 K en medidas de R vs T y no desciende tan rápidamente como la de sus homólogos; por el contrario muestra una curvatura que se observa en el intervalo de 50 a 10 K; alrededor de 8 K, se aprecia una ligera caída de la resistividad.

Los estudios de difracción de neutrones [36] en policristales de $PrNi_2B_2C$ han reportado una transición antiferromagnética a ~ 4 K; sin embargo, se han creado muchas especulaciones en torno al comportamiento magnético y se enfatiza la necesidad de hacer más estudios, especialmente en monocristales [9] Por otro lado, las medidas de magnetoresistencia realizadas en policristales a bajas temperaturas encontraron que la caída ligera de la resistividad por debajo de 20 K no estaba relacionadas con un ordenamiento

antiferromagnético, sino que estaba asociada al desarrollo de un estado de fermión pesado [11].

Numerosos estudios en este tipo de materiales han demostrado que los procesos cooperativos que tienen lugar a bajas temperatura se deben a la polarización de los electrones de la banda de conducción y los momentos magnéticos de electrones 4f, interacción conocida como: Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida, RKKY. La magnitud de esta interacción puede ser calculada mediante medidas de resistividad. Asumiendo en estos sistemas la validez de las reglas de Matthiessen, tenemos que la resistencia en el estado normal se puede escribir como:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{ph}(T) + \rho_{mag}(T), \quad 3.1$$

la resistividad como función de la temperatura no es más que la suma de la resistencia residual más la resistividad debida a la dispersión electrón-fonón y por último, el término magnético (ρ_{mag}), y éste no es más que la dispersión de los electrones de conducción provocada por los momentos magnéticos de los iones en el sistema. La magnitud de la interacción de intercambio puede ser calculada usando la contribución a la resistividad debida al desorden de los espines, mediante la siguiente ecuación:

$$\rho_{spd}(T) = (3\pi N / \hbar v_F^2) \mathfrak{J}_{ex}^2 (g_l + 1)^2 J(J + 1) \quad 3.2$$

N es el número de átomos magnéticos por unidad de volumen, v_F es la velocidad de Fermi, g_l es el factor de Landé, J es el momento angular total del ión RE^+ , \hbar es la constante de Planck. $(g_l + 1)^2 J(J + 1)$ es el factor de deGennes. La magnitud de la interacción de intercambio (\mathfrak{J}_{ex}^2) se calcula de medidas experimentales utilizando el valor de la caída de la resistividad ($\Delta\rho \cong \rho_{spd}$) desde donde ocurre la transición magnética hasta 2 K (T_N) [31a]. Las estimaciones realizadas en algunos sistemas de este estudio tomaron en consideración valores de la velocidad de Fermi, calculadas en el sistema $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [32].

Vale la pena introducir en este apartado los valores de la magnitud de la interacción de intercambio en el sistema de $\text{Dy}(1:2:2:1)$ y mostrar la cercana correspondencia entre ordenamiento magnético (AFM) y superconductividad. El valor calculado para el $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ de la muestra sin recocido es de $\mathfrak{J} = 3.20$ meV, cuando el sistema es recocido el valor se incrementa a $\mathfrak{J} = 3.85$ meV. Si hemos asumido que durante el recocido, estos sistemas liberan esfuerzos residuales, vía cancelación de defectos y al mismo tiempo promueven la presencia del estado superconductor; entonces, nos sugiere la

correspondencia cercana entre superconductividad y magnetismo. Es decir, al incrementarse la magnitud de la interacción de intercambio (\mathfrak{J}), entre los electrones de conducción y los momentos magnéticos del ion Dy^{+3} , -vía liberación de esfuerzos residuales- la superconductividad empieza aparecer y esta (\mathfrak{J}), genera la siguiente secuencia: a) $\mathfrak{J}=3.20$ meV y no hay resistencia cero hasta 2 K en la muestra sin recocido b) $\mathfrak{J}=3.85$ meV y $T_c = 4.8$ K en la muestra recocida y, c) 3.99 meV y $T_c = 6.2$ K en cristales crecidos por método del fundente [4,5]. En estos datos es interesante observar que a medida que las dispersiones disminuyen debido principalmente a la disminución de la entropía causada por el ordenamiento magnético de los átomos de Dy^{+3} ($\Delta\rho_{\text{mag}}$ se incrementa) la T_c se incrementa hasta 6.2 K en las muestras crecidas por método del fundente. Estos datos nos sugieren que el ordenamiento antiferromagnético parece ser una condición necesaria para que la superconductividad se lleve a cabo y por tanto podemos concluir que al menos en $\text{Dy}(1:2:2:1)$ la superconductividad y el magnetismo coexisten por debajo de T_N .

Al igual como sucede en $\text{Dy}(1:2:2:1)$, el ordenamiento de los momentos magnéticos de Tb^{+3} a ~ 15 K produce una disminución abrupta de la resistividad a medida que la temperatura disminuye. La caída de la variación resistividad ($\Delta\rho_{\text{spd}}$) en los mejores cristales fue de $1.8 \mu\Omega\text{-cm}$. La magnitud de la interacción en este sistema fue estimada en 3.58 meV, un poco por abajo de los resultados obtenidos en cristales crecidos por el método del fundente (5.2 meV) [31]

El comportamiento a bajas temperaturas en el cristal de $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ mostró una caída definida de la resistividad a 8 K, aunque no es tan pronunciada como sucede en otras tierras raras con esta composición. A esta temperatura se determinó una $\Delta\rho_{\text{spd}}$ de $0.94 \mu\Omega\text{-cm}$. Sobre este valor y haciendo uso de la ec 3.2 se estimó una constante de intercambio de alrededor de $\mathfrak{J}_{\text{ex}} = 9.23$ meV ($1.261 \text{ eV}\cdot\text{\AA}^3$). Valor mucho más elevado que el obtenido en los cristales estudiados aquí, así como los reportados por el método del fundente; estos son $\text{Ho}(5.05 \text{ meV}, 0.654 \text{ eV}\cdot\text{\AA}^3)$, $\text{Dy}(3.85 \text{ meV}, 0.506 \text{ eV}\cdot\text{\AA}^3)$, $\text{Tb}(5.2 \text{ meV}, 0.684 \text{ eV}\cdot\text{\AA}^3)$. La razón más congruente proviene de resultados estructurales y principalmente del comportamiento anómalo que se observa en el eje c . Es decir, se esperaría que el eje c de la estructura tetragonal disminuyera al introducir átomos de lantánidos más pesados, esto debido principalmente a la contracción lantánida que producen las sustituciones

isoestructurales con las tierras raras. Sin embargo, el comportamiento es inverso, como puede observarse en la figura 2.7 (cap 2) Existe una contracción que se refleja en el eje c de alrededor de 5.2% con respecto a las dimensiones observadas en el Ho(1:2:2:1) Esta reducción se refleja muy marcadamente en el alargamiento que experimenta la distancia Ni-Ni desde 2.4826(1) Å para Ho(1:2:2:1) hasta 2.6160(1) Å en PrNi₂B₂C. De esta manera, es factible que el considerable aumento en la constante de intercambio (J), este relacionado - desde el punto de vista estructural- con la disminución o el contacto mas cercano entre las capas Pr-C en la estructura tetragonal y -desde el punto de vista electrónico- con una fuerte interacción magnética entre los electrones f y los electrones d . Esta fuerte interacción entre ambas poblaciones de electrones la ausencia de la superconductividad en este material. Es importante mencionar que en sistemas análogos, tales como las fases de Chevrel y los boruros de rodio, la constante de intercambio es pequeña, del orden de 0.01 eV-Å³, una condición necesaria, al menos en estos sistemas, para que la superconductividad y el ordenamiento magnético coexistan [32a], de manera contraria sucede en los borocarburos ya que los altos valores de la constante de intercambio en comparación a los antes mencionados no parece afectar a la superconductividad, sea el caso del los sistemas (Dy,Ho)_{2:2:1}

3.2.3 Medidas magnéticas en HoNi₂B₂C y DyNi₂B₂C.

La figura 3.5 presenta la dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura a bajo campo magnético (10 Oe) y moderado campo magnético (2000 Oe), aplicado a un cristal de HoNi₂B₂C en dirección perpendicular al eje c . En el modo “zero field cooling” (ZFC, enfriar la muestra sin aplicar campo magnético) podemos observar sólo una señal diamagnética a la temperatura de ~3.2 K (T_{c2}). Entre ~5 y ~8 K se observa una meseta y corresponde a la temperatura donde coexisten superconductividad y magnetismo. En este intervalo de temperatura se desarrollan tres tipos de ordenamientos magnéticos como se analizará en la descripción de la figura 3.6. Por arriba de 8 K el sistema es un paramagneto y su comportamiento a altas temperaturas sigue la ley de Curie-Weiss de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\chi = \frac{C}{(T - \Theta)} = \frac{Nf\mu_{eff}^2}{3K_B(T - \Theta)}, \quad 3.3$$

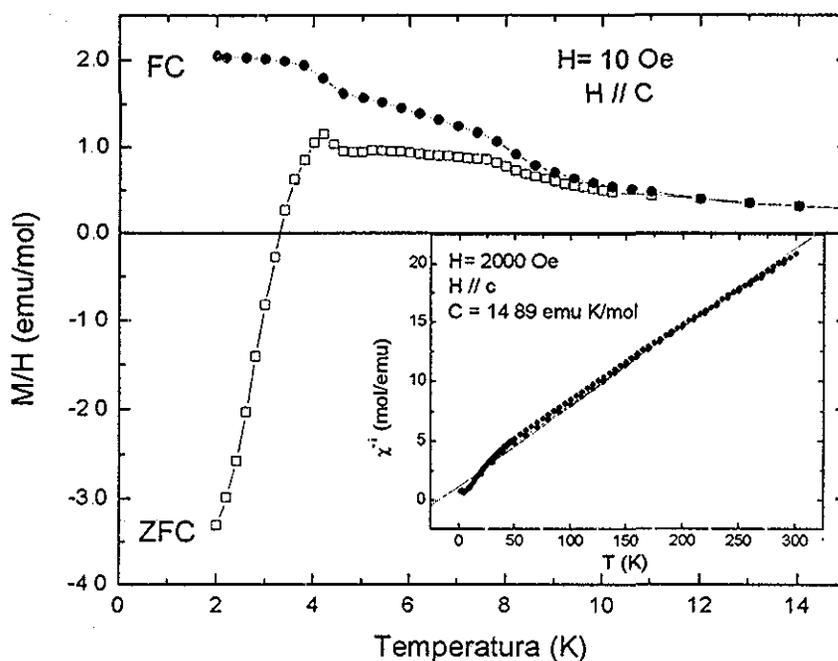


Figura 3.5 Medidas de susceptibilidad magnética a campo bajo en el cristal de $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ con un campo aplicado (10 Oe) en la dirección paralela al eje c . En la figura interior se muestra el inverso de la susceptibilidad en todo el intervalo de temperatura (2 a 300 K, $H=2000$ Oe). La línea coniinua es el ajuste de acuerdo a la ec. 3.3. El inverso de la pendiente es la constante de Curie.

donde C es la constante de Curie, K_B es la constante de Boltzmann, N_f es el número de Avogadro por átomo magnético en la celda. El ajuste a la recta (gráfica interior de la figura 3.5) en χ^{-1} vs T , en la dirección perpendicular al eje c entre 100 y 300 K dió un valor de momentos efectivos de $\mu_{\text{eff}}=10.88 \mu_B$ y una temperatura de Curie de $\Theta=-6.6$ K. El valor de momentos efectivos extraídos del ajuste es muy cercano al momento efectivo del ión libre Ho^{+3} ($10.60 \mu_B$) [33].

En este trabajo no se incluyen las medidas de susceptibilidad magnética sobre el plano a - b , pero, a fin de no dejar inconcluso este apartado, hacemos una descripción somera de la anisotropía magnética a alta temperatura (50-100 K) extraídas de la literatura. B. K. Cho et al. [34] mostraron que la interacción de intercambio es débil y negativa en el plano c ,

manifestándose a través de una contribución antiparalela con respecto a la dirección a-b. En la dirección a-b, la interacción magnética es más fuerte y positiva debido a una alineación de momentos magnéticos de tipo ferromagnético. Las interacciones magnéticas fuertes y los efectos de campo cristalino se manifiestan como una desviación de la susceptibilidad alrededor de 100 K sobre cristales medidos en el plano a-b y la dirección c. Las medidas muestran una magnetización mayor en la dirección paralela al plano a-b y en la dirección [110], esta dirección ha sido inferida como la de fácil magnetización; es decir, que en esta dirección se alinean los momentos magnéticos de los iones de Ho^{+3} para formar el ordenamiento antiferromagnético a lo largo del eje c [9,35].

Para tratar de entender un poco de los procesos magnéticos que se manifiestan a bajas temperaturas –en la región reentrante– nos apoyaremos en algunos datos y estudio realizados por difracción de neutrones [36].

En la figura 3.6 se muestran los datos de las medidas de resistencia y susceptibilidad magnética que se obtuvieron en este trabajo y en la gráfica inferior muestra las medidas de difracción de neutrones en el intervalo de temperatura donde se manifiesta la superconductividad doble reentrante. Esta última gráfica muestra la intensidad de los picos magnéticos de Bragg que van apareciendo por debajo de 8 K. Este sistema llega a ser superconductor alrededor de 8 K y a esa misma temperatura se empiezan a desarrollar tres tipos de ordenamientos magnéticos. Alrededor de 8 K se observa que empieza a formarse una estructura antiferromagnética conmensurada, cuyo vector de onda (q) se propaga a lo largo del eje c ($\lambda = \sim 136 \text{ \AA}$), con los momentos alineados ferromagnéticamente en el plano a-b, dirección (110), las capas subsecuentes alineadas en dirección opuesta. Sin embargo, podemos observar que entre 6.7 y 4 K, donde la superconductividad es suprimida, se empieza a desarrollar otra modulación a lo largo del eje c ($q = 0.915c^*$). Esta modulación se desarrolla por rotación de las capas ferromagnéticas (del plano a-b) con un ángulo aproximado de 17° y ha sido denominado un “estado de espiral ferromagnética”. En la figura 1.10 B) se puede observar esta estructura magnética. La intensidad del pico de la transición tipo espiral crece a medida que la temperatura disminuye, observándose un máximo a $\sim 5 \text{ K}$ y posteriormente decrece a más baja temperatura. Finalmente se ha observado un tercer pico de Bragg que empieza a desarrollarse alrededor de 6 K, el vector

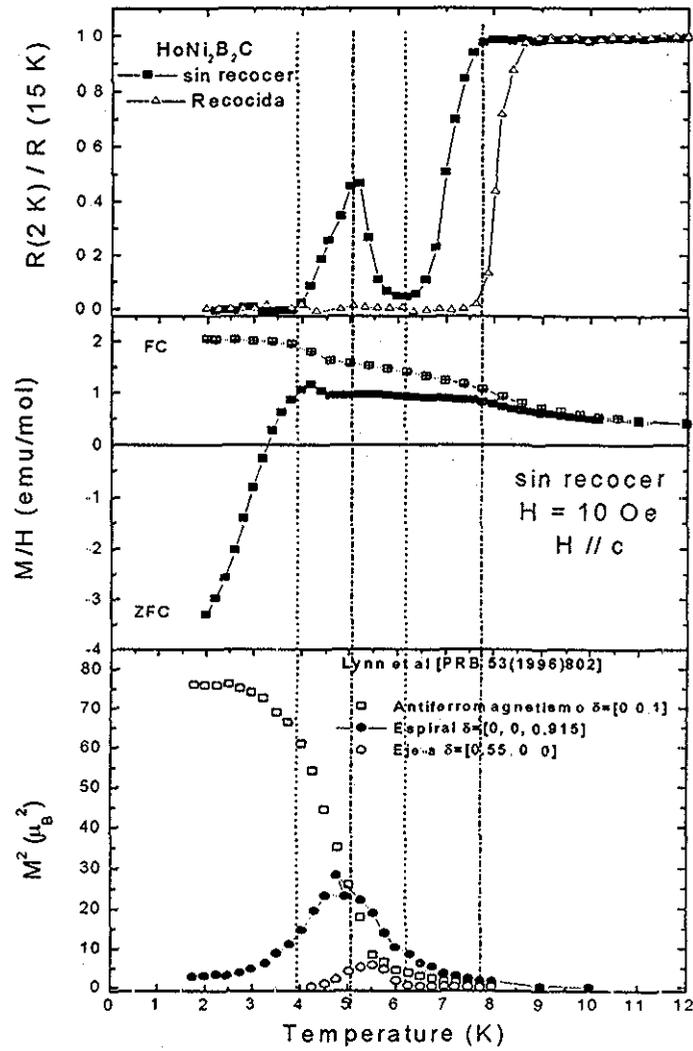


Figura 3.6 Mosaico de las medidas de transporte $R(T)$, $\chi(T)$ de un cristal de $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ crecido por el método del crisol frío (superior e intermedia). La gráfica inferior muestra las tres transiciones magnéticas que se desarrollan entre 2 y 8 K en el cristal de $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, los datos son medidos por difracción de neutrones extraídos de la literatura [36].

de onda se propaga, ahora, lo largo del eje a ($q = 0.585a^*$), la estructura magnética se observa esquemáticamente en la figura 1.10 C). En un principio se creía que esta última modulación magnética era producto de impurezas en el cristal ya que las intensidades magnéticas eran muy débiles; sin embargo, J. P. Goldman et al [37] utilizando cristales de

muy alta calidad resolvió esta estructura como un estado antiferromagnético, con una modulación transversal que se propaga a lo largo del eje a . En la figura 3.6 se observa claramente, que el pico reentrante en la medida de resistencia tiene un máximo (5.2 K), cuando la intensidad de la modulación tipo espiral alcanza el máximo en la gráfica inferior. A más bajas temperaturas la intensidad del pico de Bargg empieza a disminuir y la superconductividad retorna por debajo de 5.2 K, en la medida de resistencia. Por otro lado, la modulación antiferromagnética se incrementa monótonamente conforme la temperatura decrece saturándose por debajo de 4.5 K ($\sim 8.4 \mu_B$). La meseta observada en las medidas de susceptibilidad a bajo campo (gráfica intermedia) es producto de la presencia de la superconductividad y 3 modulaciones magnéticas que compiten y/o coexisten en ese intervalo de temperatura. Alrededor de 4 K la resistencia es cero, la susceptibilidad en ZFC empieza a ser negativa (efecto Meissner) y los dos estados magnéticos de baja intensidad desaparecen ($q = 0.915c^*$, $q = 0.585a^*$). Estos estudios muestran que la primera posibilidad del origen del estado reentrante es debido a una componente ferromagnética sin compensar (con magnetización diferente de cero) de la modulación tipo “espiral”, la cual empieza en los planos de Ho-C y pasa a través de los planos de Ni_2B_2 rompiendo los pares de Cooper que se cree existe en dichos planos [36]. A medida que la modulación tipo espiral crece en intensidad la superconductividad se extingue. Sigue disminuyendo la temperatura y la modulación tipo espiral empieza a disminuir por debajo de ~ 5 K y a partir de esa temperatura la resistencia empieza a disminuir con $R=0$ por abajo de ~ 4 K, el cual permite que la superconductividad retorne y coexista con un ordenamiento AFM que se satura a más baja temperatura. Utilizando radiación de sincrotrón en monocristales se ha observado que las modulaciones magnéticas de baja intensidad que aparecen entre los 4 y 6 K son dominios magnéticos separados y que su presencia en el sistema implica estructuras magnéticas con energías libres muy similares [39]. Bajo esta condición y mediante diversas correlaciones observadas en las medidas de difracción de neutrones se ha inferido que las regiones de dominios magnéticos pueden ser estabilizadas (los dominios magnéticos independientes y separados en el mismo volumen de la muestra) por defectos en la red, impurezas y deformaciones internas. Las aseveraciones anteriores corroboran y explican muy bien el comportamiento doble reentrante en este apartado y sugerida como hipótesis en

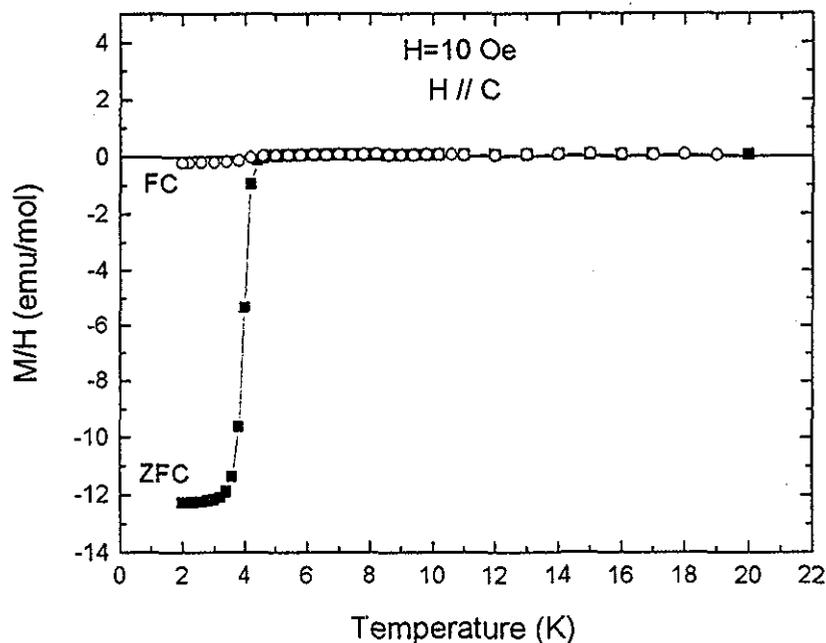


Figura 3.7. Susceptibilidad magnética de un cristal de $DyNi_2B_2C$ en el modo ZFC y FC en un campo magnético de 10 Oe aplicado en la dirección paralela al eje c

la sección 3.2.1. Mencionábamos que los cristales sin recocer están en una condición meta estable con una cantidad de defectos lineales alta, así como una red fuertemente tensionada. La posibilidad de nuclear dominios de baja intensidad se incrementa y este incremento de dominios con componentes magnéticas sin compensar inhibe las regiones superconductoras produciendo el estado doble reentrante. Cuando los esfuerzos internos han sido relajados (cristales recocidos), la fracción superconductoras se incrementa debido a que la transición espiral se desarrolla sin que se ancle, vía defectos. Así, la transición AFM crece y coexiste con la superconductividad apantallando la transición espiral, de tal manera que no permite que la resistencia pase al estado normal entre ~ 6 y ~ 4 K. Esta observación del estado reentrante y no reentrante en cristales crecidos por el método del CF sin recocido y recocidos puede explicar, el porque en un policristal siempre se observa el estado reentrante. En un policristal existe una área superficial de defectos mucho más elevada que en un cristal simple por la existencia de fronteras de grano, estas regiones pueden estabilizar con mucho mayor facilidad las modulaciones de baja intensidad (espiral y la

transición magnética de más baja intensidad). En policristales estas condiciones superficiales de la muestra incrementan la intensidad de fases magnéticas nocivas que no permiten que coexistan con la superconductividad, manifestándose como un estado reentrante en medidas de resistencia contra temperatura.

La figura 3.7 muestra el comportamiento magnético del sistema basado en $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$. La figura muestra la susceptibilidad magnética en el modo ZFC y FC a un campo magnético aplicado de 10 Oe. En ambos modos se observa el diamagnetismo característico del estado superconductor con una transición alrededor de 4.8 K. A 2 K la expulsión de la magnetización (FC), es alrededor del 4 % del volumen ideal $\chi = -1$, y la fracción superconductora de alrededor de 200%, en el modo ZFC. Estos valores están por debajo de los valores reportados en cristales crecidos por el método del fundente donde se han calculado en 300 % y 10 % en el modo ZFC y FC y una transición superconductora de 6.2 K [5]. Sin embargo, los valores calculados en bulto (policristales) sólo alcanzan el 80 % en el modo ZFC sin mostrar diamagnetismo en el modo FC [5,40]. Es posible pensar que los bajos valores, en el modo FC, de los cristales estudiados en este trabajo se deben principalmente a posible oxidación de estos cristales (análisis EDX) durante el tratamiento de recocido que, como se ha establecido no fue el óptimo; de esta manera, las inhomogeneidades presentes actúan como anclajes de flujo magnético (flux trapping) durante el enfriamiento dando como resultado valores de alrededor del 50 % más bajos que los mostrados en cristales crecidos por el método del fundente.

La figura 3.8 muestra la susceptibilidad magnética con un campo aplicado de 5000 Oe; en dos direcciones del cristal ($H // a-b$ y $H // c$). Las medidas de difracción de neutrones [9] indican que el decremento abrupto en la susceptibilidad a bajas temperaturas es debido a una transición antiferromagnética que ocurre a 10.3 K, con una estructura magnética análoga a la del sistema $\text{Ho}(1:2:2:1)$. En la figura interior se muestra un acercamiento de la susceptibilidad a bajas temperaturas y es posible observar el abrupto decremento de la magnetización justo debajo de la transición, siendo más pronunciada en el plano $a-b$. Los valores altos de susceptibilidad sobre este plano indican que el eje de fácil magnetización ocurre a lo largo de esta dirección en concordancia con los estudios de neutrones [9]. La anisotropía de la $\chi(T)$ que se observa en las dos direcciones y sobre todo el perfil de ambas

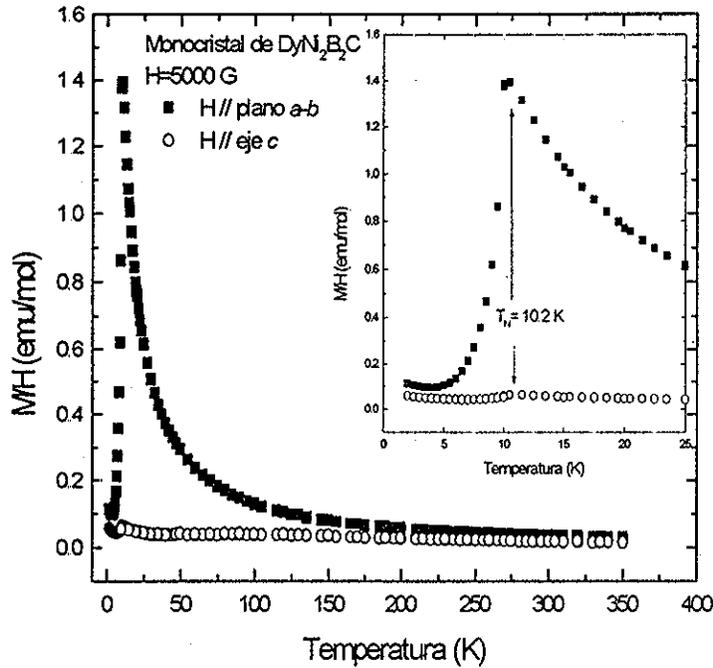


Figura 3.8. Susceptibilidad magnética de un cristal de $DyNi_2B_2C$ en un campo magnético de 5000 Oe en la dirección paralela y perpendicular al eje c . La gráfica interna muestra la región de bajas temperaturas y la flecha denota la temperatura a la que ocurre la transición antiferromagnética (T_N).

curvas a bajas temperaturas es una característica común que se ha observado en otros miembros de esta familia, tales como: $HoNi_2B_2C$, $ErNi_2B_2C$ y $TbNi_2B_2C$ [13,27,31]. El Perfil de las curvas reportados en los sistemas mencionados son parecidas a las del $Dy(1:2:2:1)$. La figura 3 8 muestra una desviación abrupta de $\chi(T)$ alrededor de 100 K en la dirección del plano a-b; la magnetización más grande en el plano a-b (1.4 emu/mol) justo antes de la transición magnética infiere que sobre este plano existe el eje de fácil magnetización, es decir, esta es la dirección en que los espines magnéticos se alinean antiparalelamente (AFM) a lo largo del eje c . A altas temperaturas (100-300 K) los datos fueron ajustados a la una ecuación tipo Curie-Weiss (ec 3 3) A lo largo del plano a-b el momento efectivo calculado es $\mu_{eff} = 10.86 \mu_B$, con una temperatura de Curie-Weiss de $\theta = -0.0148$ K. Este momento efectivo es muy cercano al momento efectivo teórico para el ion

libre de Dy^{+3} ($10.64 \mu_B$); sin embargo, el momento efectivo calculado es de $6.75 \mu_B$ en la dirección c , mostrando una débil contribución paramagnética a lo largo de este eje

3.2.4 Medidas magnéticas en $TbNi_2B_2C$ y $PrNi_2B_2C$.

La figura 3.9 muestra medidas de susceptibilidad magnética como función de la temperatura con un campo aplicado de 10 Oe en la dirección c de un cristal de $TbNi_2B_2C$. Las medidas no muestran signos de diamagnetismo hasta 2 K. Se observa claramente una transición que se desarrolla alrededor de ~ 8.5 K. El modo ZFC y FC muestran una histéresis por abajo de esta temperatura, con una magnetización más baja en el modo ZFC. Medidas de magnetización y calor específico [31,41] y posteriores medidas de neutrones [42] confirmaron el desarrollo de un ferromagnetismo débil (WFM) por abajo de ~ 9 K, con un momento magnético sin compensar de $0.25 \mu_B$. En la figura interior se muestra la susceptibilidad medida con un campo aplicado de 2000 Oe, desde 300 hasta 2 K. La flecha indica la temperatura de un ordenamiento magnético que por medidas de difracción de neutrones se confirmó que era de naturaleza antiferromagnética (15.2 K) [9,42]. A alta temperatura, la curva sigue la ley de Curie-Weiss (ec. 3.3) y el ajuste conduce a un valor de $10.79 \mu_B$, el cual es $1 \mu_B$ más alto que el teórico esperado para el ion libre de Tb^{+3} ($9.72 \mu_B$). Los valores de $\chi(T)$ son cercanos a los cristales que han sido crecidos por el método del fundente. Esta diferencia de los momentos efectivos quizás es debido a la contribución del ferromagnetismo débil observado a 9 K. Los primeros estudios magnéticos [9] atribuyeron la ausencia de la superconductividad al ferromagnetismo débil presente abajo de 9 K; sin embargo, estudios recientes realizados en el sistema pseudocuaternario $Er_{1-x}Tb_xNi_2B_2C$ indican que el ferromagnetismo débil no está directamente relacionado con la ausencia de la superconductividad [42]. Por otro lado, estudios de espectroscopía por Mössbauer indican la presencia de una componente magnética débil en los planos de níquel, especulándose que esta componente es la responsable del ferromagnetismo débil; y por ende, la responsable de la formación de pares superconductores en este sistema [43]. Estudios recientes en el sistema $Y_{1-x}Tb_xNi_2B_2C$ muestra que no solo la interacción de intercambio es la responsable de la ausencia de la superconductividad al introducir iones magnéticos (Tb^{+3}) en una matriz no magnética sino que también tendrían que considerarse

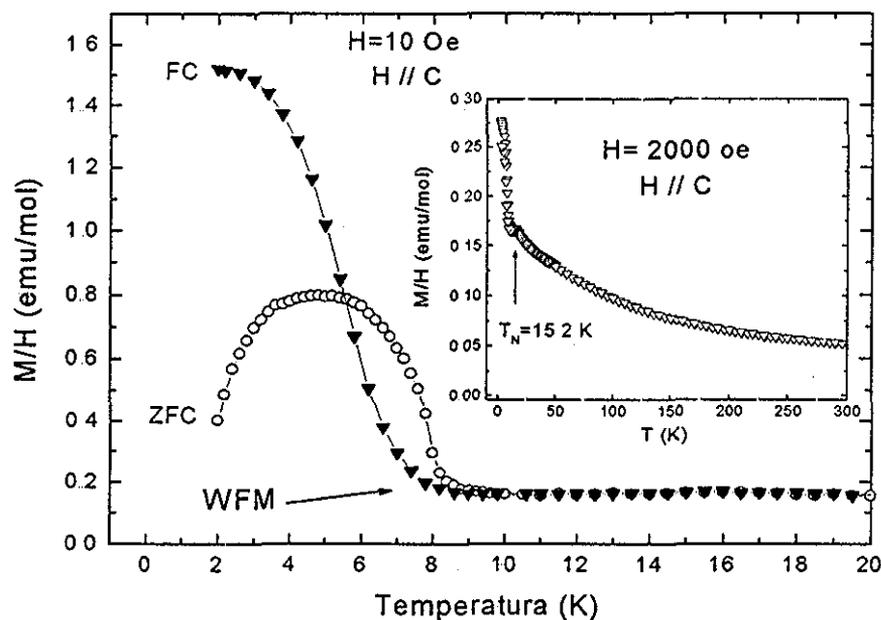


Figura 3.9 Susceptibilidad magnética en un cristal de $TbNi_2B_2C$ en un campo magnético de 10 Oe en la dirección paralela al eje c a bajas temperaturas (2–20 K). La gráfica interna muestra la $\chi(T)$ en el intervalo de temperatura de 2 a 300 K y la flecha denota la temperatura a la que ocurre la transición antiferromagnética (T_N).

los efectos asociados a las componentes magnéticas (AFM, así como del débil ferromagnetismo que está presente en la estructura magnética de este sistema) [44]. Es importante mencionar el compuesto $Tb(1:2:2:1)$ hasta el compuesto $La(1:2:2:1)$ (elementos ligeros de las tierras raras), no presentan superconductividad, su ausencia sigue generando expectación en el área teórico-experimental, por lo que las investigaciones en este terreno siguen abiertas

La figura 3 10 muestra la susceptibilidad magnética como función de la temperatura con un campo magnético de 10 Oe, aplicado en la dirección paralela y perpendicular al eje c ($H//$ plano a - b y $H//c$). Las medidas se realizaron en el intervalo de temperatura de 2 a 25 K en un monocristal de $PrNi_2B_2C$ en el modo FC. La figura interior muestra las medidas en ambas direcciones pero en el modo ZFC. Ambas figuras muestran tres anomalías muy bien

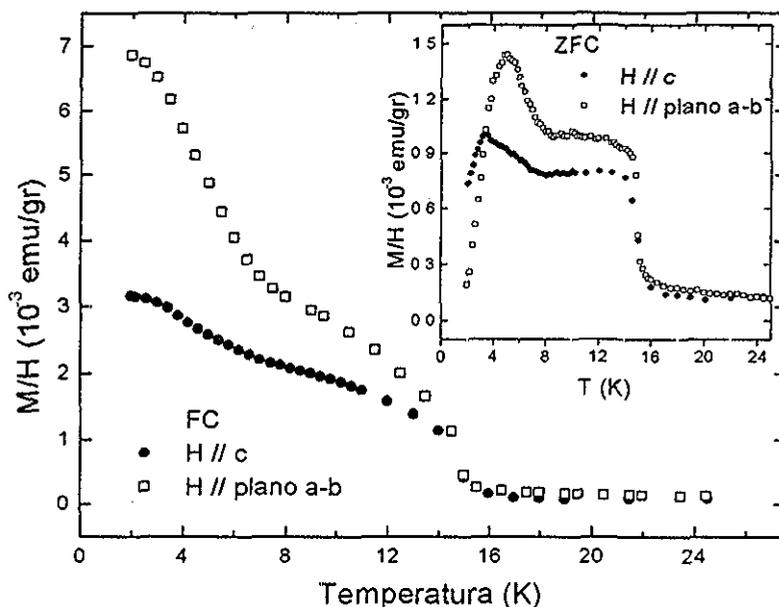


Figura 3.10. Medidas de susceptibilidad magnética (FC) a bajo campo (10 Oe) en el plano a-b y la dirección c de un monocristal de $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$. La gráfica interior muestra las medidas de susceptibilidad en el modo ZFC en ambas direcciones.

definidas. La primera ocurre a alrededor de 15 K; la segunda está marcada por un aumento de la susceptibilidad a ~ 8 K y la tercera ocurre a alrededor de 4 K. Los estudios por difracción de neutrones [9] realizados en policristales de $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ han revelado que la última anomalía está relacionada con una transición de naturaleza antiferromagnética y una saturación magnética de sólo $0.81 \mu_B$. Las anomalías a 8 y 15 K no fueron registradas en estos experimentos. Sin embargo, en experimentos recientes de magnetización a campo magnético bajo realizados por H. Takeya et al [10] en la solución sólida $\text{Pr}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ han observado una anomalía a 15 K en la concentración $x=0$ caracterizada por una separación de las curvas ZFC y FC y que identificaron como una transición de tipo AFM. Las medidas realizadas en cristales simples presentadas en la gráfica interior de la figura 3.10 muestran claramente un pico cuyo máximo está a alrededor de 3.5 y 4.8 K en la dirección c y el plano a-b, respectivamente; presumiblemente debido a la transición AFM como ha sido inferido por Lynn et al. al realizar medidas de difracción de neutrones [9]

Los experimentos de neutrones muestran un ordenamiento AFM conmensurado con un vector de onda q propagándose en la dirección c y ordenándose de manera análoga que en los sistemas $\text{Ho}(1:2:2:1)$ y $\text{Dy}(1:2:2:1)$, respectivamente. En el modo FC (fig interior, 3.10) las curvas muestran un perfil diferente; sin embargo, tanto en ZFC y FC la magnitud de la susceptibilidad es mayor en el plano a - b , deduciéndose que el eje de fácil magnetización ocurre sobre este plano. La anomalía observada a 8 K que se observa claramente en el modo ZFC (figura interior) está directamente relacionada con la transición AFM de largo orden cuyas fluctuaciones magnéticas empiezan a desarrollarse a esta temperatura y se completa alrededor de 4 K. Para corroborar esta suposición se muestran las medidas de $\chi(T)$ y $\rho(T)$ superpuestas en una misma gráfica de la figura 3.11 A) El cambio de pendiente a ~ 8 K en la medida de resistividad indica una disminución de las dispersiones asociada al ordenamiento AFM. Las medidas de difracción neutrones [9,31] y de calor específico en $\text{Ho}(1:2:2:1)$ [27], así como medidas de resistividad en $\text{Dy}(1:2:2:1)$ [5] muestran que el ordenamiento AFM disminuye la entropía del sistema, minimizando las dispersiones y manifestándose experimentalmente por un cambio de pendiente en las medidas de resistividad (un ejemplo claro se muestra en el sistema de Dy en la figura 3.3).

Para observar con más claridad que la anomalía de 8 K es de naturaleza AFM hemos sobrepuesto $\rho(T)$ y $\chi(T)$ en el mismo intervalo de temperatura en el panel superior de la figura 3.11 B) y en el panel inferior la derivada de la susceptibilidad como función de la temperatura. Se observa que la derivada produce dos picos invertidos; uno a ~ 4.3 K y otro a 15 K. El pico a ~ 4.3 K es más ancho y empieza a ~ 8 K. Nosotros creemos que a esta temperatura empiezan las fluctuaciones magnéticas de tipo AFM, manifestandose como una desviación en la resistividad, tal como se observa en el panel superior de la misma figura. Estas fluctuaciones magnéticas a altas temperaturas también se ha observado en los sistemas de $\text{Dy}(1:2:2:1)$ y $\text{Ho}(1:2:2:1)$ [9,29] y como recientemente lo han explicado Kuznietz et al. en $\text{Dy}(1:2:2:1)$ apoyándose en medidas de difracción de neutrones [44b]. Ellos explican que el magnetismo (AFM), en la mayoría de estos materiales es considerado como un ordenamiento magnético de dos pasos. El primer paso involucra un ordenamiento bi-dimensional, formado principalmente en los planos y generalmente de naturaleza ferromagnética debido a la interacción de intercambio, RKKY. Esta transición inicia a altas temperaturas; por ejemplo, en $\text{Dy}(1:2:2:1)$ empieza a ~ 16 K y en $\text{Ho}(1:2:2:1)$ a ~ 8 K.

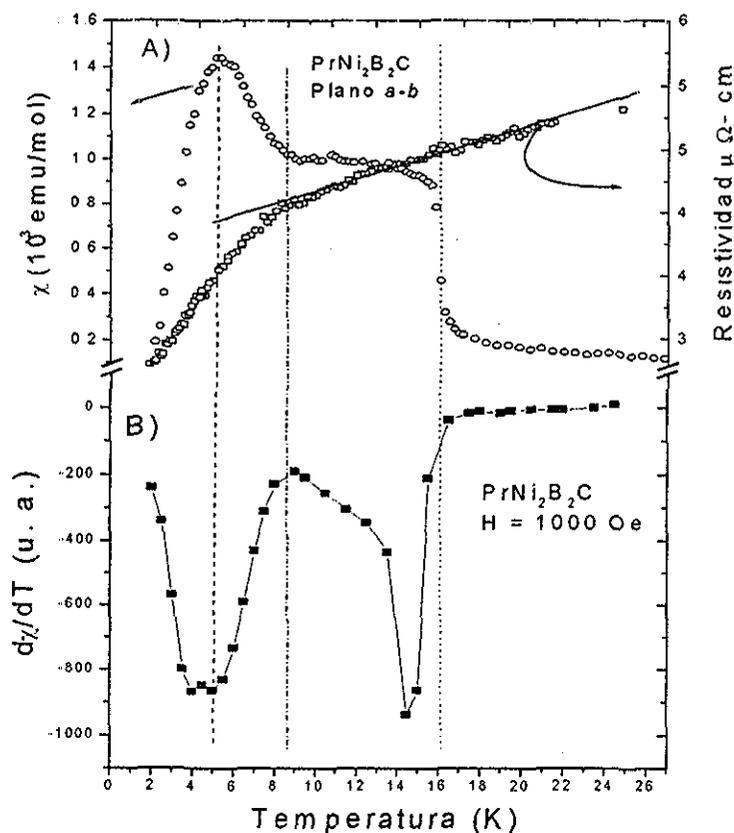


Figura 3.11. A) Medidas de susceptibilidad magnética ($H = 10$ Oe) y de resistividad como función de la temperatura sobre el plano a-b de un monocristal de $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$. B) $d\chi/dT$ vs T en un monocristal de $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $H = 1000$ G y $H //$ plano a-b. Las líneas muestran las principales anomalías que presenta este sistema

(figura inferior 3.6) El segundo paso es una transición tridimensional y ocurre a temperaturas por abajo de T_N y es considerado como un estado AFM totalmente ordenado (AF-I) En $\text{Dy}(1:2:2:1)$ la transición se completa a ~ 10 K y, en $\text{Ho}(1:2:2:1)$ a ~ 5 K

La transición observada a la temperatura de 15 K en $\text{Pr}(1:2:2:1)$ ha sido inferida por Takeya et al. [10] como un ordenamiento de naturaleza AFM. Sin embargo, se observa en la misma figura que en este tipo de estructura magnética no produce cambios en la medida de resistividad en función de la temperatura. El caso inverso sucede cuando la transición es de

naturaleza AFM, como se ha observado en otros sistemas homólogos, lo que nos hace pensar que esta transición es de otra naturaleza y que discutiremos más adelante

La figura 3.12 muestra la $\chi(T)$ medida con un campo magnético aplicado de 1 kOe desde 310 a 2 K, en dos direcciones del cristal ($\perp c$ y $\parallel c$), así como la susceptibilidad promedio, tomada de la siguiente relación: $\chi_{avg} = 2/3\chi_{\parallel a-b} + 1/3\chi_{\parallel c}$ [31]. Las medidas de susceptibilidad como función de temperatura no muestran el mismo perfil que las observadas en $DyNi_2B_2C$ (Fig 3.8), $Ho(1:2:2:1)$ y $Tb(1:2:2:1)$ [27,31]. Desde 310 a 2 K, la $\chi(T)$ es más grande en el plano a-b; lo que nos hace inferir, de nuevo, que la dirección de fácil magnetización es en el plano basal de la estructura tetragonal, como también ha sido sugerido a partir de medidas de difracción de neutrones, en muestras policristalinas [9]. La figura 3.12 A) muestra el inverso de la susceptibilidad $1/\chi(T)$, con un campo magnético aplicado en las direcciones paralela al plano a-b, paralela a la dirección c y el promedio calculado. La anisotropía magnética se observa claramente en todo el intervalo de altas temperaturas y a partir de ~ 50 K la parte lineal de la curva empieza a cambiar más abruptamente en la dirección $\parallel c$. El inverso de la susceptibilidad en las dos direcciones y el promedio calculado convergen a 15 K. Haciendo una pequeña modificación a la ec 3.3 ($\chi = \chi_0 + C/(T - \theta_w)$) se ajustaron las curvas desde 310 hasta ~ 100 K, se calcularon los momentos efectivos (μ_{eff}) y la temperatura de Weiss (θ_w) para el ion magnético de Pr en la estructura y fueron los siguientes: $3.467 \pm 0.004 \mu_B$ y $\theta_w = 3.22, 2.682 \pm 0.013 \mu_B$ y $\theta_w = -45, 3.186 \pm 0.007 \mu_B$ y $\theta_w = -8$; en el plano basal, la dirección paralela al eje c y el promedio calculado, respectivamente. Los valores de momento efectivo obtenidos en el plano basal y el promedio calculado están ligeramente más abajo que el valor teórico del ion libre de Pr^{+3} ($3.56 \mu_B$); sin embargo, en la dirección paralela al eje c, el momento efectivo calculado es muy cercano al valor teórico esperado para el ion libre de Pr^{+4} ($2.54 \mu_B$). La disminución de $1.3 \mu_B$ en la dirección paralela al eje c puede ser debido a la polarización entre los electrones 4f y la banda de conducción (3d) debida a la interacción RKKY; ó bien, a un apantallamiento (screening effects) debido a la modulación de espines cuyo vector de onda se propaga en esa dirección. La figura 3.12 B) muestra un acercamiento de las curvas $1/\chi(T)$ y podemos observar el comportamiento típico de una sustancia ferrimagnética. Esto sugiere que la transición magnética a 15 K podría ser de naturaleza ferrimagnética, sin

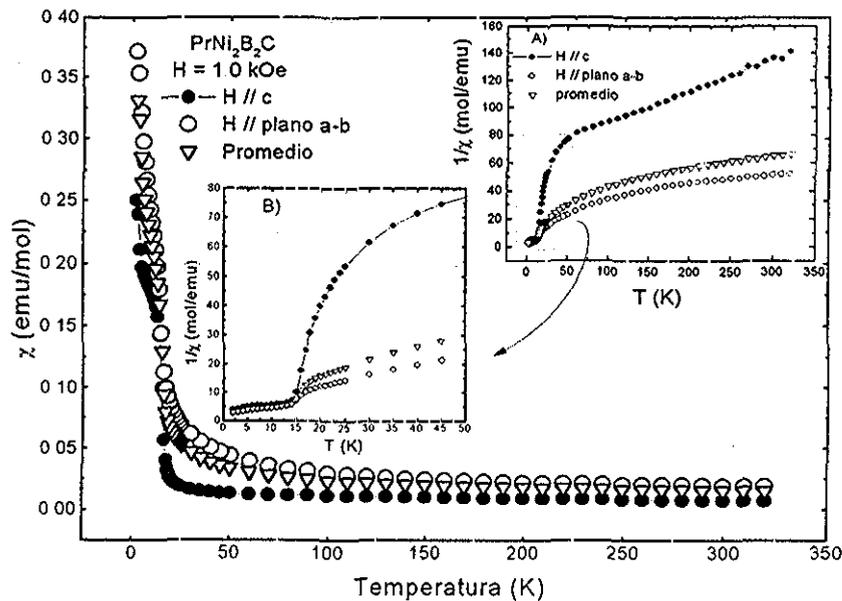


Figura 3.12. Medidas de $\chi(T)$ en un campo magnético de 1 kOe en la dirección c, el plano a-b y el promedio de las dos direcciones. A) Muestra el inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura en ambas direcciones y el promedio calculado. B) Muestra un acercamiento en la región de bajas temperaturas.

descartar la posibilidad de una una transición de tipo ferromagnética, ya que los valores de la temperatura de Weiss en la dirección de fácil magnetización es positivo.

La figura 3.13 A) y B) muestra los datos de magnetización como función del campo aplicado a temperaturas de 2 y 16 K a lo largo de la dirección c y el plano a-b. La histeresis medida a 2 K confirma la existencia del estado ferromagnético ó ferrimagnético en el sistema $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$, el cual subsiste hasta 15 K, por arriba de ésta temperatura la histeresis desaparece. En el interior de la figura 3.13 A) se muestra la anisotropía magnética en las dos direcciones, a temperatura de 2 K

Las curvas de M-H muestran que no se alcanza la saturación hasta campos magnéticos aplicados de ± 50 kOe, el valor de la magnetización obtenido es de $\sim 0.20 \mu_B/\text{f.u.}$ Además, se puede observar en estos datos (M-H) una pendiente común a campos magnéticos altos que puede ser descrita como: $M(H) = M_{\text{sat}} + \chi M$; en donde M_{sat} corresponde a la compo --

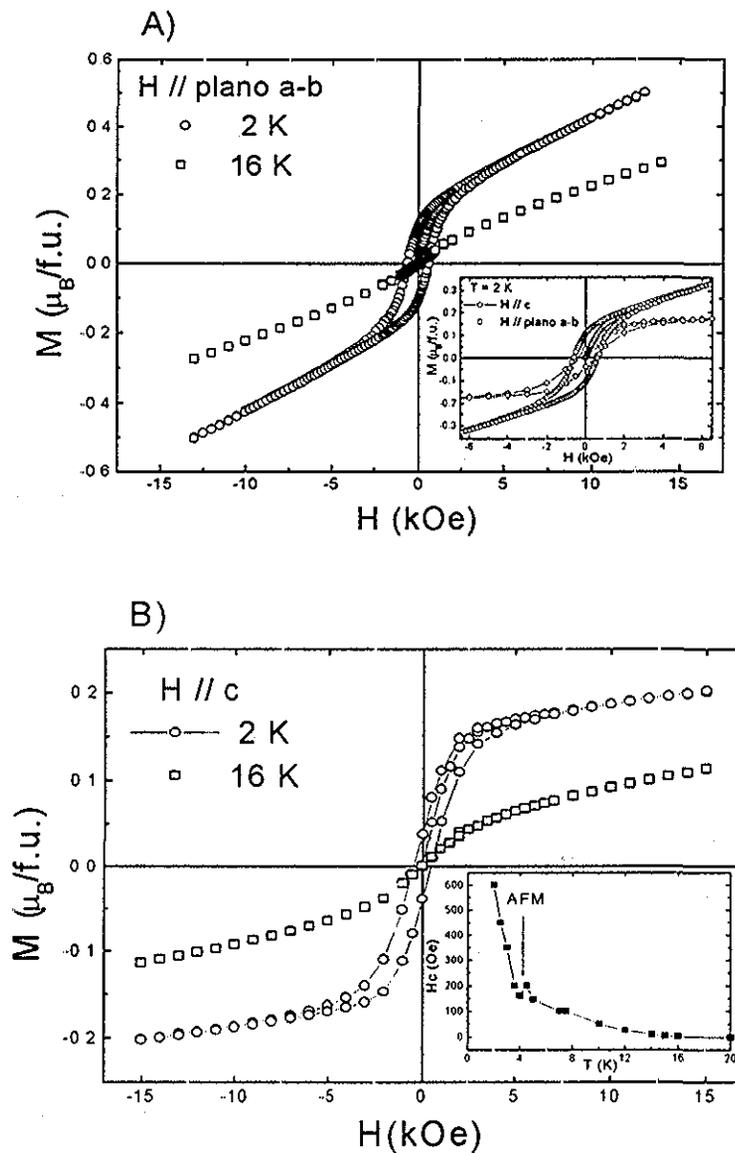


Figura 3.13 A) La figura muestra los datos de M - H a 2 y 16 K medidas sobre el plano a - b , la figura interior muestra la anisotropía de las medidas de M - H a 2 K en ambas direcciones. B) Muestra los datos de magnetización a 2 y 16 K en la dirección c . La figura interna muestra el campo coercitivo entre 20 y 2 K, la flecha indica la transición AFM.

nente ferro o ferrimagnética presente en el sistema y χ_M es la componente lineal típica de una sustancia AFM, que en este caso corresponde a la transición observada a 4 K.

El campo coercitivo (H_c) extraído de las gráficas (M-H) es de alrededor de 610 Oe en ambas direcciones y éste inicia en la transición registrada a 15 K, incrementándose casi monótonamente a medida que la temperatura disminuye, como se observa en la gráfica interior de la figura 3.13 B), la transición AFM reportada por Lynn et al. [9] en policristales es claramente observada como una pequeña discontinuidad en la coercitividad (H_c) a alrededor de 4 K, y previamente señaladas en la figura 3.10 y 3.11. Es importante mencionar que el ordenamiento magnético que empieza a aparecer a 15 K, de acuerdo a la coercitividad es más fuerte que el ferromagnetismo débil (WFM) observado en otros miembros de esta familia. Por ejemplo, el sistema Tb(1:2:2:1) muestra un ferromagnetismo débil con una histéresis despreciable en las curvas de M-H. Por otro lado, se ha confirmado la existencia de un ferromagnetismo débil a 2.3 K en Er(1:2:2:1), que no es apreciable en medidas magnéticas [31,45].

La figura 3.14 muestra las curvas de la magnetización en función de la temperatura $M(T)$, medidas en dos direcciones del cristal, en el intervalo de 50 a 2 K. Se observa que al aplicar un campo de 50 kOe la magnetización se incrementa a $\sim 2.7 \mu_B/f.u.$ en el plano a-b; mientras en la dirección c solo alcanza $1.4 \mu_B/f.u.$ Los valores de la magnetización están por abajo de la magnetización de saturación que se esperaría $3.56 \mu_B/f.u.$ para el ion libre de Pr^{+3} , este comportamiento es muy diferente al observado en otros miembros de la familia $RENi_2B_2C$, con RE = Tb, Dy, Er y Ho, en los que la magnetización se satura muy cerca del valor teórico para el ion respectivo [27,31,46,47]. En estas figuras se observa que la transición magnética a 15 K desaparece a altos campos magnéticos (~ 15 kOe). Para observar más claramente el comportamiento de las transiciones a 4 K y 15 K se presenta la derivada de la magnetización $[dM/dT(T)]$ de cada serie de curvas en ambas direcciones como se observa en los gráficos insertados en la figura 3.13. Las dos transiciones persisten a bajos campos magnéticos; sin embargo, se observa que la transición ferrimagnética a 15 K desaparece después de ~ 15 kOe, en ambas direcciones y la transición AFM se desplaza hacia altas temperaturas. Este comportamiento es contrario al observado Tb(1:2:2:1), Er(1:2:2:1) y Ho(1:2:2:1) [31,48]. En estos compuestos, la transición antiferromagnética se

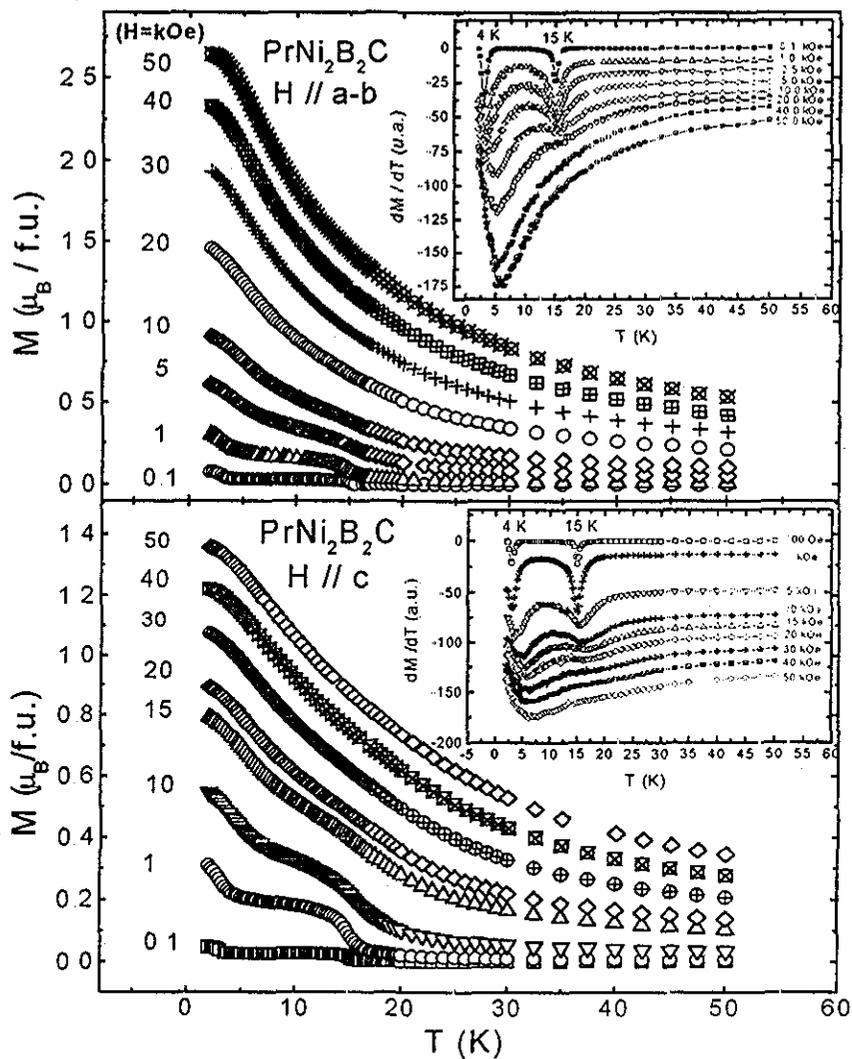


Figura 3.14 Magnetización $M(T)$, a varios campos aplicados a bajas temperaturas (2-50 K) en el plano a - b y la dirección c . Las gráficas interiores muestran la derivada de la magnetización $dM/dT(T)$, donde se muestra claramente las anomalías a 4 K y 15 K. desplaza a bajas temperaturas, saturándose a campos magnéticos altos y con valores teóricos ($\mu_B/\text{f.u.}$) del ion respectivo.

Hasta aquí, las evidencias experimentales muestran que el ordenamiento magnético observado a 15 K puede ser atribuido a un ferrimagnetismo. Las medidas presentadas son evidencias experimentales indirectas que podrían indicar que tenemos el primer miembro de esta familia de borocarburos que presenta una transición de naturaleza ferrimagnética; sin embargo, la naturaleza intrínseca de este ordenamiento magnético (15 K) seguirá siendo un misterio hasta que no se realicen medidas de difracción de neutrones polarizados sobre cristales simples.

La razón de suponer una transición ferrimagnética, en lugar de una transición ferromagnética, está basada en las siguientes evidencias experimentales: La primera es que el inverso de la susceptibilidad en la Figura 3.12 A) extrapola linealmente hacia temperaturas negativas ($-\theta_w$), el comportamiento hiperbólico es típico de sustancias ferrimagnéticas y se observa claramente entre 15 y ~50 K en la misma curva de la fig. 3.12 B). La razón de cambio, justo arriba de la transición de 15 K es más grande en materiales ferrimagnéticos, tal y como se ha observado en compuestos denominados granates (*garnets*,) cuya composición química es $M_3Fe_5O_{12}$, donde M = itrio y tierras raras. Estos sistemas se caracterizan por tener dos y hasta tres subredes magnéticas en su fórmula unitaria; las medidas experimentales del inverso de la susceptibilidad como función de la temperatura en estos sistemas muestra un comportamiento hiperbólico justo por arriba de la temperatura de transición y un comportamiento lineal a más altas temperaturas [49 b)], como se observa en la figura 3.12 A). La segunda es la forma de las curvas de magnetización en función de la temperatura (Fig. 3.10) que no siguen un comportamiento típico de un ferromagneto y; sin embargo, muestran una fuerte dependencia de la temperatura por abajo de la temperatura de transición en el modo ZFC y FC, sugiriendo dos subredes con diferente magnetización y por último la histeresis en medidas de M-H por abajo de 15 K.

¿Como es que se origina el ferrimagnetismo en el sistema $PrNi_2B_2C$? Para responder a esta pregunta proponemos dos hipótesis:

- 1) Es importante recordar que la estructura tetragonal ($I4/mmm$) de estos sistemas está formada por dos átomos de Pr, uno en los planos basales y otro en el centro de la estructura. Estos forman dos subredes interpenetradas. Es factible que una subred pueda estar formada por iones Pr^{+4} (Pr^{+4} , $\mu_{eff} = 2.54 \mu_B$, $J = 5/2$) y otra subred pueda estar

formada por iones Pr^{+3} (Pr^{+3} , $\mu_{\text{eff}} = 3.56 \mu_B$, $J = 4$) Esta descompensación de los momentos magnéticos en las subredes podría producir el ferrimagnetismo. Una pregunta que quedaría en el aire sería: ¿cómo explicar el cambio de valencia, si sabemos que ambos iones en la estructura tetragonal tienen la misma coordinación? La posible hibridación entre los electrones f y los de conducción (3 d) en la estructura magnética podría explicar la reducción de la contribución orbital (L) del momento angular total (J) [$J = (L+S)$], de alguno de los iones de praseodimio en la subred. Recientemente, V. N. Narozhnyi et al. [8] sugirieron una fuerte hibridación como la responsable de la ausencia de la superconductividad; así como también, la responsable del comportamiento de fermión pesado en $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Los datos experimentales extraídos del comportamiento Curie-Weiss a altas temperaturas (Fig. 3.12) muestran una reducción del momento magnético en la dirección c ($2.38 \mu_B$), que es muy cercano al del estado tetravalente del Pr^{+4} ($J=5/2$) y en la dirección a los planos basales (plano a-b) el momento magnético es relativamente cercano del estado Pr^{+3} ($J=4$). Es posible que una fuerte hibridación en la dirección c sea la responsable de la reducción del momento magnético y por consiguiente de la formación del ferrimagnetismo, como resultado de dos subredes con momento magnético diferente y opuesto.

- 2) Otra posibilidad sería la presencia de espines cantedos en las subredes. Esta posibilidad explica razonablemente los resultados experimentales observados en la figura 3.14 y podría explicar también, la presencia de un ferromagnetismo de naturaleza débil. En dicha figura se observa el desvanecimiento de la transición a 15 K después de un campo aplicado de 15 kOe y concuerda con la explicación que hacen Cho et al. [31] para explicar el ferromagnetismo débil observado en $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$, de acuerdo a la interacción Dzialoshinskii-Moriya [49]. Dzialoshinskii mostró que el ferromagnetismo débil es posible en el grupo espacial $D_{4h}^{14}(\text{P}4_2/\text{mnm})$ del NiF_2 , donde el Ni tiene simetría puntual del ion RE=Pr en la estructura $\text{RENi}_2\text{B}_2\text{C}$. Ellos afirman que para minimizar el potencial termodinámico con la simetría del cristal, él sugiere cinco posibles estados AFM, de los cuales cuatro estados pueden tener espines cantedos. Dos de esos cuatro estados tienen componentes AFM con momentos ordenados en el plano a-b y los otros dos en la dirección c. Para el primer caso que nos interesa, los espines cantedos pueden ser estables en dos direcciones, paralelos a $[100]$ y $[110]$. Nuestros datos experimentales

(Fig 3.10 y 3.12) confirman que la dirección de fácil magnetización en la estructura magnética de $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ es en la dirección del plano basal, de esta manera dos estados AFM con espines cantedos pueden ser estables en $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ en la dirección [100] y [110]. Los estudios por difracción de neutrones [9] muestran que la dirección de fácil magnetización de los compuestos Ho, Dy, y $\text{Pr}(1:2:2:1)$ es en la dirección [110]. Se puede pensar que el Pr mantenga una relación muy cercana con la presencia de un espín cantedo sobre la dirección de fácil magnetización, [110] Moriya desarrolló una teoría microscópica de ferromagnetismo débil basandose en el modelo de Dzialoshinskii. Él mostró que los efectos de campo cristalino, así como la interacción de intercambio (RKKY), pueden originar espines cantedos. Para este caso, se podría especular que la presencia de un espín cantedo minimiza el potencial termodinámica del cristal, vía interacción RKKY. Los datos experimentales han mostrado que al sustituir totalmente el ión Pr por Ho existe una contracción anómala de alrededor de 5.2 % a lo largo del eje c, que se refleja por un dramático incremento de la interacción de intercambio (I_{ex}) cuyo valor es de 9.23 eV, muy por encima de los valores de Dy (3.99 eV) y Ho (5.06) [4]. Bajo este escenario podríamos decir que la transición a 15 K es el producto de dos redes interpenetradas donde una de ellas tiene espín cantedo que produce la magnetización espontánea a 15 K, debido a una fuerte interacción RKKY. El desvanecimiento de la transición ferrimagnética (15 K) a un campo aplicado de 15 kOe (Fig 3.14) muestra que existe un campo crítico en que los momentos magnéticos son reorientados y posiblemente el sistema pase a un estado paramagnético. Caso contrario sucedería si se tratase de una sustancia ferromagnética; es decir, la magnetización se incrementaría con el campo magnético hasta saturarse, lo cual no sucede es el sistema $\text{Pr}(1:2:2:1)$.

- 3) Otra posible participación a la anomalía magnética presente a 15 K, es que el níquel contribuya magnéticamente en la estructura de $\text{Pr}(1:2:2:1)$. Aunque se ha establecido que el níquel en la estructura $I4/mmm$ no porta momento magnético, una posible descompensación magnética ($m \neq 0$), generaría dos subredes; una formada por praseodimio y otra formada por los iones de níquel, de esta manera, explicaría la naturaleza ferrimagnética en este sistema.

En resumen, en el sistema $\text{Pr}(1:2:2:1)$ se han realizado medidas resistividad y de magnetización; los resultados muestran dos transiciones magnéticas, una de origen AFM

que ocurre alrededor de 4 K y otra de naturaleza ferrimagnética que se presenta a 15 K. La anisotropía magnética ocurre en todo el intervalo de temperatura. Los valores bajos de los momentos magnéticos obtenidos de las medidas de magnetización muestran el comportamiento anómalo de este sistema, presumiblemente debido a una fuerte hibridación en la dirección perpendicular al eje de fácil magnetización (plano basal). El ferrimagnetismo observado a 15 K puede ser originado por la descompensación de los momentos magnéticos en alguna subred de este sistema, debido a la hibridación ó bien a la presencia de espines cantedos en la dirección [110], de acuerdo a la interacción Dzialoshinskii-Moriya [49]. Finalmente no se observó superconductividad hasta 300 mK el cual puede estar asociado al ferrimagnetismo presente a 15 K.

3.2.5 Medidas de calor específico en PrNi₂B₂C

Las medidas experimentales de calor específico son una herramienta importante que suministra información de la estructura electrónica de los materiales. Cuando estas medidas se realizan muy por abajo de la temperatura de Debye (Θ_D) proporciona información de las transiciones magnéticas y superconductoras (si son de primer o segundo orden) que ocurren en los materiales. Las medidas de transporte electrónico (resistividad y susceptibilidad magnética) en ciertos materiales, no son suficientes para aclarar algunos fenómenos, tal es el caso del comportamiento de fermión pesado. Mediante medidas de calor específico es posible evaluar la constante de Sommerfeld, γ , cuyo valor está directamente relacionado con la densidad de estados electrónicos (DOS) y la masa efectiva de los electrones de conducción, tal como se explicó en el capítulo 1.4.1.

En este subcapítulo se describe y discuten los resultados obtenidos de las medidas de calor específico sobre monocristales de PrNi₂B₂C.

Las medidas de calor específico se realizaron en un criostato “Quantum Design” modelo MPMS (Magnetic Properties Measurements Systems). Este sistema utiliza la técnica de relajación para medir el calor específico. Esta técnica permite obtener una mejor respuesta térmica, ajustando la relajación térmica entre el sustrato en el baño térmico y la muestra, aun cuando el contacto entre ambas no sea muy eficiente. La técnica permite medir muestras entre 1 y 200 mg. La capacidad calorífica del soporte (addenda) limita la medición de muestras más pequeñas. La técnica es dinámica y muy confiable; sin embargo,

es importante que la geometría de la muestra garantice un buen contacto térmico entre la muestra y el soporte; esto proporcionará medidas de calor específico reproducibles y confiables

En la figura 3.15 se muestra la medida de calor específico de un monocristal de $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ medida desde temperatura ambiente hasta 2 K. A altas temperaturas se puede observar que la parte lineal de C_p vs T se pierde aproximadamente a 150 K. Es posible que esta pérdida de la linealidad a 150 K esté relacionada con efectos de campos cristalinos como ha sido señalada en otros estudios [50]. Esta especulación proviene de los estudios realizados en el sistema UPd_2Ga_3 , donde las medidas de calor específico muestran una desviación similar a altas temperaturas y cuyos estudios magnéticos confirmaron el fuerte efecto de los campos cristalinos [50]; sin embargo, es interesante remarcar que, en medidas de resistividad, una curvatura ligera alrededor de esta temperatura se ha observado en el sistema de $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ y en otros sistemas homólogos como $\text{Dy}(1:2:2:1)$, $\text{Tb}(1:2:2:1)$ y $\text{Ho}(1:2:2:1)$; y que ha sido relacionado con efectos de campos cristalinos [4,13,31].

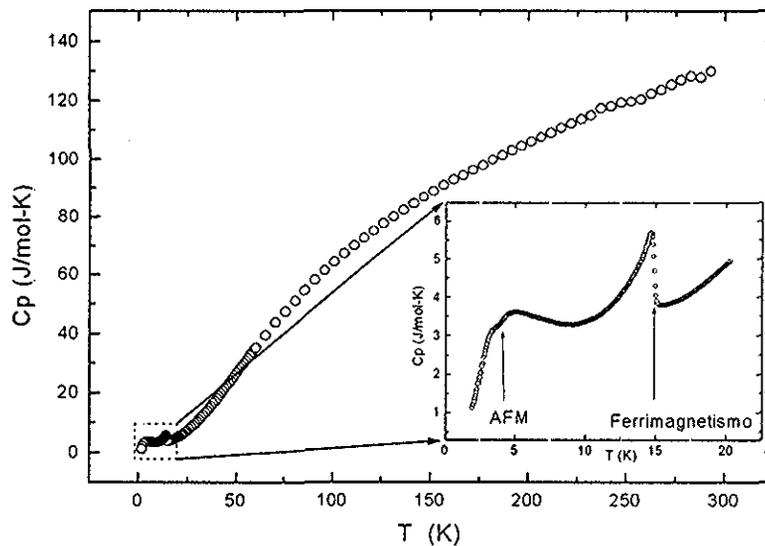


Figura 3.15 Calor específico como función de la temperatura desde 300 hasta 2 K en $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$. La gráfica interior es una proyección del calor específico a bajas temperaturas y muestran dos anomalías que corresponden a la transición antiferromagnética y ferri-ferromagnética, respectivamente.

Es interesante notar la magnitud del calor específico a temperatura ambiente; ésta llega a ser de alrededor de 140 J/mol-K. Valores de calor específico elevados a temperatura ambiente son típicos en algunos fermiones pesados como; tal es el caso de los sistemas PrCu_2Si_2 y PrAu_2Si_2 , en donde se han observado valores de alrededor de 120 J/mol-K [51,52]. En estos sistemas se ha especulado que este comportamiento está relacionada a efectos tipo Kondo y a correlaciones magnéticas con efectos de campos cristalinos.

En el interior de la misma figura se muestra una escala extendida del calor específico a bajas temperaturas. Es posible observar dos anomalías, una que ocurre a 15 K que ha sido observada en todas las medidas de magnetización y que ha sido atribuida a un ordenamiento de tipo ferrimagnético y otra que ocurre alrededor de 4 K, esta última anomalía se observa como un

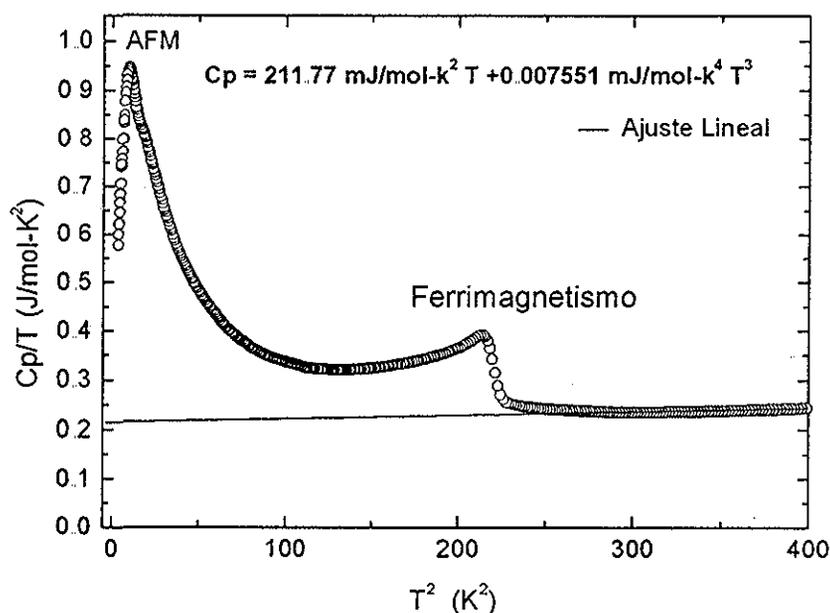


Figura 3.16. C_p/T vs T^2 , la línea continua denota el ajuste obtenido de $17 < T < 20$ K para el sistema $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Se observa claramente las dos transiciones que ocurren a ~ 3.5 K y 15 K.

Figura 3.16. C_p/T vs T^2 , la línea continua denota el ajuste obtenido de $17 < T < 20$ K para el sistema $PrNi_2B_2C$. Se observa claramente las dos transiciones que ocurren a ~ 3.5 K y 15 K.

pico menos intenso y más ancho, la cual ha sido atribuido a un ordenamiento de tipo antiferromagnético y que también ha sido observado en las medidas de magnetización y confirmada en estudios de neutrones [9] La figura 3.16 muestra el calor específico dividido por la temperatura en función de la temperatura al cuadrado. Con este tratamiento es posible ajustar los datos a una recta de acuerdo con $C_p/T = \gamma + \beta T^2$, en donde la pendiente nos proporciona información de la contribución fonónica y la intersección a $T=0$ nos da el coeficiente electrónico ó también llamada la constante de Sommerfel γ , la cual esta relacionada con la masa efectiva (m^*) de los electrones de conducción. Nosotros nos limitaremos a obtener el valor de la constante de Sommerfeld y compararla con otros valores estimados para materiales cuyos electrones de conducción poseen una masa efectiva relativamente grande (comportamiento de fermión pesado) Es interesante señalar que la forma del máximo observada en la transición antiferromagnética es diferente a las transiciones tipo λ observadas en otros borocarburos, tal es el caso del $Ho(1:2:2:1)$, $Tb(1:2:2:1)$ y $Dy(1:2:2:1)$ El ajuste lineal conduce a valores de: $\gamma = 211$ mJ/molK² a $T = 0$ y una pendiente de, $\beta = 0.00755$ mJ/mol-K⁴ Este valor es similar al obtenido en los sistemas $YbNi_2B_2C$ ($\gamma \sim 200$ mJ/mol-K²) [7], UPd_2Ga_3 ($\gamma \sim 230$ mJ/mol-K²) [50] y URu_2Si_2 ($\gamma \sim 180$ mJ/mol-K²) [53], que son considerados como fermiones pesados moderados. Estos valores están muy por encima de los estimados para el $Y(1:2:2:1)$ y $Lu(1:2:2:1)$, cuyos valores oscilan entre 18.2 mJ/mol-K² y 19.2 mJ/mol-K², respectivamente [54] Con estos estudios preliminares de calor específico corroboramos la existencia de un segundo miembro en esta familia de borocarburos cuyo comportamiento obedece al de un fermión pesado

3.3 Referencias.

1. H Eisaki, H Takagi, R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr. K. Mizahashi, J. O. Lee, S. Uchida, *Phys Rev B*, **50** (1994) 647.
2. L. C. Gupta, *Phil Magazine B* **77** (1998) 717
3. R. J. Cava, H. Takagi, H. W. Zandbergen, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., T. Siegrist, B. Batlogg, R. B. Van Dover, R. J. Felder, K. Mizahashi, J. O. Lee, H. Eisaki, S. Uchida, *Nature* **367** (1994) 252.
4. A. K. Bhatnagar, K. D. D. Rathanyaka, D. G. Naugle, P. C. Canfield, *Phys Rev. B* **56** (1997) 437.
5. B. K. Cho, P. C. Canfield, D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **52** (1995) R3844
6. C. V. Tomy, G. Balakrishnan, D. McK. Paul, *Phys. C* **248** (1995) 349.
7. P. C. Canfield, P. L. Gammel, D. J. Bishop, *Physics Today* (1998) 40.
8. V. N. Narozhnyi, G. Fuchs, J. Fredenberger, K. Nenkov, K. H. Müller, *Physica B* **284-288** (2000) 535.
9. J. W. Lynn, S. Skanthkumar, Q. Huang, S. K. Sinha, Z. Hossain, L. C. Gupta, R. J. Nagarajan, C. Godart, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 6584
10. H. Takeya, M. Kuznietz, *J. of Mag. Mag. Mat.* **195** (1999) 366.
11. V. N. Narozhnyi, J. Fredenberger, G. Fuchs, K. A. Nenkov, K. A. Nenkov, D. Eckert, A. Czopnik, K. H. Müller, *J. of Low temp. Phys.* **117** (1999) 1599. a) S. Noguchi, K. Okuda, *Physica B* **194/196** (1994) 1975 y F. G. Aliev, V. V. Pryadun, S. Vieira, R. Pillar, A. P. Levanyuk, V. I. Yarovets, *Euro Phys Lett* **25** (1995) 143
12. H. Schmidt, M. Weber, H. F. Braun, *Physica C* **246** (1995) 177
13. B. K. Cho, P. C. Canfield, L. L. Miller, D. C. Johnston, W. P. Beyermann, A. Yatskar, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 3684
14. B. R. Pamplin; *Crystal Growth*, (second ed.) Pergamon Press (1980)
15. N. Grew, F. Steglich, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol 14 ed. By K. A. Gschneidner and L. Eyring (North-Holland, Amsterdam, (1991) 343
16. A. N. Christensen, *J. of Crys. Growth* **62** (1983) 320.
17. R. E. Reed-Hill, *Principios de Metalurgia Física*, Cia. Ed. Continental (segunda edición) 1982
18. G. E. Dieter, *Mechanical Metallurgy*, McGraw-Hill (second edition) 1976

19. R. Nagarajan, *J. of Low Temp. Phys.* **107** (1997) 517.
20. L. F. Mattheiss, T. Siegrist, R. J. Cava, *Sol. State Commun.* **91** (1994) 587
21. D. D. Lawrie, J. P. Frank, *Physica C* **245** (1995) 159
22. I. Felner, *Proceeding Comment, Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 3742
23. N. F. Mott, H. Jones, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, D. Publication (1958) 286.
24. G. Behr, W. Löser, G. Graw, K. Nenkov, U. Krämer, A. Belger, B. Wehner, *J. Mater. Res.* **14** (1999) 16.
25. G. Bher, W. Löser, G. Graw, H. Bitterlich, J. Freudenberger, J. Fink, L. Schultz, *J. Crystal Growth*, **198/199** (1999) 642. a) M. R. Cimberle, C. Ferdeghini, E. Giannini, D. Marré, M. Putti, C. Rizzuto, A. S. Siri, F. Cenepa, P. Manfrinetti, A. Palenzona, A. Varlamov; *Solid state comm* **99** (1996) 209
26. H. Schmidt, M. Weber, H. F. Brawn, *Physica C* **256** (1996) 393.
27. P. C. Canfield, B. K. Cho, D. C. Johnston, D. K. Finnemore, M. F. Hundley, *Physica C* **230** (1994) 397.
28. P. Dervenegas, J. Zarestky, C. Stassis, A. I. Goldman, P. C. Canfield, B. K. Cho, *Physica B* **212** (1995) 1.
29. M. Kuznietz, H. Takeya, *J. Phys.:Condens. Matter.* **11** (1999) 6561.
30. Z. Q. Peng, K. Krug, K. Winzer, *Phys. Rev. B* **57** (1998) R8137.
31. B. K. Cho, P. C. Canfield, D. C. Johnston, *Phys. Rev. B.* **53** (1996) 8499. a) E. Gratz, M. J. Zuckermann; *Handbook on the physics and chemistry of rare earths* (ed. K. A. Gschneidner, Jr and L. Eyring, North Holland Publishing) Vol **12** (1982)
32. E. W. Pickett, D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 13279. a) K. P. Shina, S. L. Kakani; Nova Sice Publisher; (1989).
33. S. Chikazumi, *Physics of Magnetism*, R. E. Krieger Publishing company, 1978
34. B. K. Cho, B. N. Harmon, D. C. Johnston, P. C. Canfield, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 2217.
35. B. K. Cho, *Physica C* **298** (1998) 305.
36. J. W. Lynn, Q. Huang, A. Santoro, R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., *Phys. Rev. B* **53** (1996) 802
37. A. L. Goldman, S. Stassis, P. C. Canfield, J. Zarestky, P. Dervenegas, B. K. Cho, D. C. Johnston, B. Sternlieb, *Phys. Rev. B* **50** (1994).

38. K. D. D. Rathnayaka, A. K. Bhatnagar, A. Parasiris, D. G. Naugle, P. C. Canfield, B. K. Cho, *Phys Rev B* **55** (1997) 8506.
39. J. P. Hill, B. J. Sternlieb, D. Gibbs, C. Detlefs, A. I. Goldman, C. Stassis, P. C. Canfield, B. K. Cho, *Phys Rev. B* **53** (1996) 3487.
40. M. S. Lin, J. H. Shieh, Y. B. You, Y. Y. Hsu, J. W. Chen, S. H. Lin, Y. D. Yao, Y. Y. Chen, J. C. Ho, H. C. Ku, *Physica C* **249** (1995) 403
41. C. V. Tomy, L. A. Afalfiz, M. R. Lees, J. M. Martin, D. McK. Paul, D. T. Adroja, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 307
42. C. V. Tomy, L. J. Chang, D. McK. Paul, C. Ritter, *Physica B* **230-232** (1997)872
43. D. R. Sanchez, M. A. C. de Melo, M. B. Fontes, L. Bud'ko, E. Baggio-Saitovitch, M. Hillberg, W. Wagener, H.-H. Klau, G. H. Walf, F. J. Litterst, *Phys Rev B* **57** (1998) 10 268
44. B. K. Cho, H. B. Kim, Sung-Ik Lee, *Phys Rev. B* **63** (2001)144528-1 b) M. Kuznietz, *J. Magn. Magn. Mater* **233** (2001) 155
45. P. L. Gammel, B. Barber, D. Lopez, A. P. Ramirez, D. J. Bishop, *Phys. Rev. Lett* **84** (2000) 2497
46. R. Szymczak, M. Baran, Lgladczuk, Z. Drzazga, A. Winiarska, *Physica C* **254** (1995) 124.
47. P. C. Canfield, S. L. Bud'ko, *J. of Alloy and Comp* **262-263** (1997) 169.
48. K. D. D. Rathnayaka, D. G. Naugle, B. K. Cho, P. C. Canfield, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 5688
49. I. E. Dzialoshinskii, *Sov. Phys JETP* **6** (1958) 1120; I. Moriya, *Phys Rev* **117** (1960) 635 y **120** (1960) 91. b) D. H. Martin, "Magnetism in Solids" London ILIFFE books LTD (1968).
50. S. Süllo, B. Ludoph, B. Becker,, G. J. Nieuwenhuys, A. A. Menovsky, and J. A. Mydosh, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 12784
51. A. Krimmel, J. Hemberger, M. Niclas, G. Knebel, W. Trinkl, M. Brando, V. Fritsch, A. Loidl, E. Ressouche, *Phys Rev B* **59** (1999) R 6604.
52. E. V. Sampathkumaran, I. Das, R. Vijayaghavan, K. Hirota, M. Ishikawa, *Solid State Commun* **78** (1991) 971.

53. T. I. M. Palstra, A. A. Menovsky, J. van der Berg, A. J. Dirkmaat, P. H. Kes, G. J. Nieuwenhuys, J. A. Mydosh, Phys Rev Lett. **55** (1985) 2727.
54. H. Michor, T. Holubar, C. Dusek, G. Hilscher, Phy Rev B **52** (1995) 16165.

3. Conclusiones

Antes de abordar las conclusiones finales y tal como lo remarcamos en la introducción de este trabajo de investigación, es importante señalar que a pesar de que los sistemas intermetálicos cuaternarios poseen una estructura química relativamente simple (tetragonal, $I4/mmm$), y una modesta temperatura crítica superconductor (~ 1 orden de magnitud más alta que la de sus reminiscentes; fases de Chevrel y Boruros de rodio), ellos muestran fenómenos muy variados, interesantes y muy complejos, tal como han sido descritos y analizados a lo largo de esta tesis. Muchos de estos fenómenos siguen generando discusión tanto en el terreno teórico como experimental. El entendimiento de estos fenómenos es muy complicado pero también es interesante, tal como se demuestra con el reciente descubrimiento de vórtices con geometría cuadrada en estos materiales en vez de la típica hexagonal que se presenta en la gran mayoría de los superconductores. Históricamente, la teoría de London ha sido la piedra angular para la descripción de los efectos y comportamiento de la red de vórtices con geometría hexagonal (típica en la mayoría de los materiales superconductores); sin embargo, la simetría cuadrada de vórtices, presente en los borocarburos superconductores, requiere replantear algunos de los modelos teóricos fundamentales. Se ha sugerido que la teoría de Ginzburg-Landau generalizada podría ser la herramienta teórica fundamental que podría explicar los mecanismos microscópicos presentes en estos fascinantes materiales.

Lo planteado anteriormente no pueden verse como restricciones o limitaciones, sino como una motivación al estudio sistemático que aquí desarrollamos, y que, al estudiar algunas propiedades de transporte y su relación con la síntesis y del método de preparación nos ha conducido a enumerar las siguientes conclusiones:

1.-La estructura cristalina de la familia de los borocarburos muestra una gran flexibilidad y es capaz de incorporar en su "esqueleto" a todos los iones de las tierras raras, es decir, la sustitución desde lantano hasta lutecio, es factible sin cambios en el grupo espacial ($I4/mmm$). La gran flexibilidad de esta estructura se debe fundamentalmente a las capas donde están involucrados los átomos de Ni y B ($z=1/4$ y $3/4$). Estas capas no son planas sino "corrugadas" y forman ciertos ángulos que se cierran o se abren en función de radio

“corrugadas” y forman ciertos ángulos que se cierran o se abren en función de radio atómico de la tierra rara. El movimiento reticular de los ángulos se debe principalmente al átomo de boro, ya que tiene una coordenada z que no está fijada por la simetría; es decir, este átomo puede desplazarse sobre su posición reticular. Esta anomalía en el átomo de boro relaja la tensión de la celda y permite incorporar a todos los átomos de las tierras raras sin cambios estructurales. El estudio estructural nos conduce a una celda tetragonal más rígida sobre las direcciones (110) y (100) y es más flexible en la dirección (001).

2. Para explicar el estado doble reentrante en el sistema de $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ en mediciones de R vs T , -y que ha sido motivo de discusión su ausencia/presencia en monocristales/policristales por otros autores- proponemos que su presencia es activada principalmente por una energía interna suministrada por la deformación reticular, que por algún mecanismo fortalece la formación de dominios ferromagnéticos (tipo espiral). Por difracción de neutrones se ha establecido que esta fase posee una componente magnética sin compensar cuya amplitud se extiende a través del eje c rompiendo los pares superconductores confinados en los planos de níquel. La formación de una población mayor de dominios de la fase ferromagnética, promovidos por una gran cantidad de defectos lineales y superficiales en cristales sin recocidos (método del CF) hace la diferencia a los cristales que han sido recocidos; por consiguiente, especulamos que esto activa el estado reentrante en policristales y monocristales sin recocer. Es importante señalar que el análisis y la discusión acerca de estos procesos microscópicos únicamente están apoyados por estudios estructurales y de transporte electrónico, por lo que no son concluyentes y valdría la pena hacer estudios de difracción de neutrones en cristales con y sin recocidos.

3.-El sistema basado en disprosio muestra una mayor sensibilidad de la superconductividad con la historia térmica, sin embargo, la transición magnética no cambia con la temperatura (10.3 K) en cristales con y sin recocidos. Por otro lado, de acuerdo a nuestro análisis se observó que la interacción de intercambio (\mathfrak{J}) por debajo de 10.3 K se incrementa en cristales recocidos y que está directamente relacionado con la superconductividad, es decir,

mientras más fuerte es la interacción de intercambio por abajo de T_N , la superconductividad coexiste con el AFM a más alta temperatura

4. No existe superconductividad en $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ y $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ hasta 300 mK, la ausencia en $\text{Tb}(1:2:2:1)$ está relacionada a un ferromagnetismo débil que ocurre a 5 K. El sistema $\text{Pr}(1:2:2:1)$ no es superconductor debido a un ordenamiento de naturaleza ferrimagnética que ocurre a 15 K y cuyos estudios de fuerza coercitiva confirman que este ordenamiento crece a bajas temperaturas. La verdadera naturaleza del ordenamiento magnético a 15 K no será completamente resuelta hasta que se realicen medidas de difracción de neutrones sobre monocristales.

5 El sistema basado en praseodimio muestra tres anomalías a bajas temperaturas que ocurren a ~ 4 K, ~ 8 K y ~ 15 K. La anomalía a 4 y 15 K son de naturaleza antiferromagnética (AFM) y ferrimagnética. En base a las medidas de resistividad y susceptibilidad como función de la temperatura la anomalía a 8 K es atribuida al inicio de la transición AFM y es promovida por la interacción de intercambio RKKY a esa temperatura.

6 El sistema $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ muestra una anisotropía magnética en todo el intervalo de temperaturas (desde 2 K hasta 300 K) siendo más pronunciada a altas temperaturas. Las medidas de magnetización confirman que la dirección de fácil magnetización es en el plano a - b . El momento efectivo calculado está muy cercano al valor teórico esperado en la dirección paralelo al plano a - b y el promedio calculado; sin embargo, se observó una disminución de $1.3 \mu_B$ en la dirección paralela al eje c , esto ha sido atribuido a un apantallamiento relacionado con la modulación de espines polarizados, cuyo vector de onda (q) se propaga a lo largo de esta dirección promovido, principalmente, por la interacción de intercambio RKKY, o bien a una fuerte hibridación entre los electrones localizados (f) y los de conducción (d - p) sobre la dirección c .

7 El ferrimagnetismo presente en este sistema puede ser debido a la presencia de espines cantedos ó por la reducción del momento angular total (J) vía una fuerte hibridación en alguna de las subredes que conforman la estructura del compuesto intermetálico $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

8. El sistema $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ es el segundo fermión pesado moderado de esta familia de borocarburos, con una constante de Sommerfeld del orden de $\gamma = 211 \text{ mJ/mol K}^2$.

5. Trabajos futuros y recomendaciones

En el presente trabajo la operación de recocido fue muy deficiente. Es recomendable hacer más eficiente esta operación y someter los cristales a diferentes tiempos y temperaturas de recocido. Si la muestra está libre de oxidación ó degradación durante esta operación es posible mejorar la razón de la resistencia residual (RRR). Una razón de resistencia residual alta sugiere un cristal con una densidad de defectos baja y con estas condiciones, es posible realizar estudios más sensibles (Difracción de neutrones, Magnetorresistencia, estudios de Has van Halpen, XANES, etc)

Es recomendable hacer estudios de difracción de neutrones sobre cristales simples de $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ con la finalidad de conocer si en realidad la transición a 15 K es de naturaleza ferrimagnética

Es interesante observar el comportamiento electrónico de monocristales de este tipo de compuestos con sustituciones totales de cobalto en la posición $z = \frac{1}{4}$ de la estructura tetragonal. Se ha observado que el $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ es el segundo material de esta familia que tiene características de fermión pesado moderado. La sustitución de cobalto por níquel produce una contracción en los planos basales (a y b) y aumenta el eje c en el sistema $\text{PrCo}_2\text{B}_2\text{C}$ ¿ existirá alguna correlación con respecto al compuesto con níquel?

Se ha observado una íntima relación entre los movimientos reticulares (sobre todo los ángulos Ni-B-Ni) y las propiedades electrónicas al sustituir elementos de las tierras raras. Hasta ahora, los estudios electrónicos sobre policristales en sistemas con cobalto no han mostrado superconductividad. Sin embargo, sería interesante observar y comparar el comportamiento electrónico en cristales simples de $\text{RECo}_2\text{B}_2\text{C}$ con los sistemas de $\text{RENi}_2\text{B}_2\text{C}$

Sería recomendable realizar estudios de difracción de neutrones sobre muestras monocristalinas de $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ en muestras sin recocido y recocidas. Estos estudios proporcionarían información acerca de la naturaleza del estado doble reentrante en este sistema

En el compuesto de $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ sería recomendable hacer sustituciones de algún ion magnético (Fe, Co) en la posición del níquel en muy pequeñas concentraciones (< 5%). Si los planos de níquel son los responsables de la transición magnética a 15 K, se esperaría que esta transición aumentara en intensidad

TRABAJOS PUBLICADOS DURANTE EL DESARROLLO DE ESTA TESIS.

1. $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (R=Ho, Dy, Tb and Pr) single cristal growth by the cold cooper crucible method, A Durán, S. Bernès and R. Escudero, *J. of Phys : Condens Matter* **12** (2000) 7595-7608
2. High-pressure effects in single crystals: $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (R=Dy,Pr), R. Falconi, A. Durán, and R. Escudero, *Phys Rev. B* **65** (2001) 024505.
3. Magnetic behavior of $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ single crystals, A. Durán, S. Bernès, and R. Escudero, reenviado para ser publicado a *Phys. Rev B*
4. Anomalous non- linear pressure dependance of T_c for MgB_2 , R. Falconi, A. Durán, And R. Escudero; *J of Phys.: Condens Matter* **14** (2002) 3663- 3667
5. Transport properties of $\text{PrCo}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{DyCo}_2\text{B}_2\text{C}$ and $\text{HoCo}_2\text{B}_2\text{C}$ single crystals, A Durán, S. Bernés, and R. Escudero, en correcciones

