



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA, PROPIEDADES
ELÉCTRICAS Y MAGNÉTICAS DEL COMPUESTO
INTERMETÁLICO $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
LUIS FERNANDO MENDIVIL ELÍAS

TUTOR PRINCIPAL
DR. FRANCISCO MORALES LEAL
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
DR. RAÚL ESCAMILLA GUERRERO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
DR. GUSTAVO TAVIZÓN ALVARADO
FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO D.F.

SEPTIEMBRE 2015



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.

Agradezco

A mis padres por todo el apoyo que me brindaron durante los años de mi educación.

A mis tutores, porque de ellos aprendí no solo cuestiones académicas, sino también elementos claves para desempeñarme en la vida diaria.

A CONACYT por la beca que me otorgó para la realización de mis estudios de posgrado.

Finalmente a mi esposa por todo su apoyo, esfuerzo y comprensión, ya que sin ella este proyecto jamás hubiera concluido.

Resumen

En este trabajo se estudian los cambios en la estructura cristalina, resistencia eléctrica y magnetización del compuesto SmNiC_2 , al substituir parcialmente el carbono por boro.

El compuesto SmNiC_2 tiene una estructura ortorrómbica con grupo espacial $\text{Amm}2$, presenta propiedades físicas de suma importancia debido a que presenta dos características: una onda de densidad de carga (ODC) con una temperatura de transición (T_{ODC}) a 148 K y un ordenamiento ferromagnético a $T_c = 17.7$ K, las cuales se encuentran en competencia.

En el presente trabajo se sintetizó el compuesto intermetálico $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$ utilizando un horno de arco. Las muestras obtenidas se caracterizaron por difracción de Rayos-X y refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld, además se realizaron medidas eléctricas y magnéticas.

Los resultados de difracción muestran que la fase cristalina dominante corresponde a la fase SmNiC_2 (ICSD n.º 618 564). Por otra parte, conforme se incrementa el contenido de boro, se observa un corrimiento de las reflexiones de rayos X hacia ángulos menores, el análisis de Rietveld muestra que el parámetro de red a disminuye ligeramente, mientras que el parámetro b aumenta, como consecuencia el volumen de la celda aumenta.

Las medidas eléctricas muestran una disminución gradual de la T_{ODC} , así como su efecto en el aumento de la resistencia, hasta suprimirla para $x \geq 0.10$. Mientras que la ODC se va suprimiendo, es posible observar que la resistencia en función de la temperatura es lineal a $T > T_{\text{ODC}}$, lo que sugiere que el comportamiento electrónico del material tiende a corresponder a un líquido particular de Fermi, lo que hace pensar en la existencia de un punto crítico cuántico.

Las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura muestran una temperatura de transición ferromagnética (T_c) cercana a 20 K; sin embargo, el estado paramagnético no sigue un comportamiento del tipo Curie-Weiss. Se observa que conforme la T_{ODC} va disminuyendo, la T_c se incrementa. El diagrama de fases temperatura-concentración de B muestra

un punto triple en donde coexisten la ODC, el ferromagnetismo y el líquido particular de Fermi.

Abstract

In this work we studied the changes in the crystal structure, electric resistance and magnetization of the SmNiC_2 compound, when partially replace carbon by boron.

The SmNiC_2 compound has an orthorhombic structure with $\text{Amm}2$ space group, and presents important physical properties; it has a charge density wave (ODC) with a transition temperature (T_{odc}) at 148 K and ferromagnetic order below $T_c = 17.7$ K, both processes are in competition. In this study the intermetallic compound $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$ was synthesized, with $0.000 \leq x \leq 0.200$, using an arc furnace. The samples obtained were characterized by X-rays diffraction and the crystal structure was refined by the Rietveld method, also electrical and magnetic measurements were performed. The results of x-ray diffraction showed that the dominant crystalline phase corresponds to the phase SmNiC_2 (ICSD no 618 564). Moreover, as the boron content increases, a shift of the X-ray reflections is observed. Rietveld analysis shows that the lattice parameter a decreases slightly, meanwhile the parameter b increases, following the cell volume increases. Electrical measurements show a gradual decrease of T_{odc} until it's suppressed for $x \geq 0.10$. While suppressing the ODC, we can see a linearity in the resistance versus temperature measure for $T > T_{\text{odc}}$, suggesting that the electronic behavior of the material tends to correspond to a particular Fermi liquid, which suggests the existence of a quantum critical point. Magnetic susceptibility measurements as a function of temperature show a ferromagnetic transition temperature (T_c) close to 20 K; however, in the paramagnetic state does not follow a Curie-Weiss behavior. It is observed that as the T_{odc} decreases, the T_c increases. The phase diagram of temperature-concentration of B shows a triple point where the ODC, ferromagnetism and particular Fermi liquid coexist.

ÍNDICE

Introducción	1
Capítulo 1. Marco teórico	5
1.1 Onda de densidad de carga.	5
1.2 Ferromagnetismo.	9
1.2.1 Interacción de intercambio.	11
1.2.2 Temperatura de transición magnética.	12
1.2.3 Resistividad eléctrica.	14
1.3 Método de Rietveld.	15
1.4 Modelos electrónicos.	17
1.4.1 Modelo de Drude.	17
1.4.2 Gas de Fermi.	18
1.4.3 Líquido de Fermi.	19
1.4.4 Líquido particular de Fermi.	21
Capítulo 2. Desarrollo experimental	22
2.1. Preparación del $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$.	22
2.2. Caracterización estructural del $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$.	23
2.3. Medición de la resistencia eléctrica.	24

2.4.	Medición de propiedades magnéticas.	25
Capítulo 3. Resultados y discusión		28
3.1.	Análisis estructural.	28
3.2.	Medidas eléctricas.	37
3.3.	Medidas magnéticas.	44
3.4.	Comparación de medidas eléctricas y magnéticas.	49
Conclusiones		57
Referencias		59
A. Refinamientos Rietveld		64
B. Ajustes de resistencia eléctrica mediante la ecuación $\rho = \rho_0 + AT^\alpha$		68
C. Ajustes de resistencia eléctrica mediante la ecuación		72
$\rho = \rho_0 + C_m \Delta T \left(1 + 2 \frac{T}{\Delta} \right) e^{-\Delta/T}$		

Introducción

Una cantidad importante de compuestos formados por tierras raras presentan una gran variedad de propiedades, como paramagnetismo, fluorescencia [1], superconductividad [2] y ordenamientos magnéticos [3]. Además se favorece la formación de ondas de densidad de carga (ODC) [4, 5]. Lo interesante de estos materiales es que muestran combinaciones de estas propiedades en el mismo material, como superconductividad y ODC [6] o superconductividad y orden magnético [7, 8]. Estas combinaciones han captado el interés de muchos investigadores tanto experimentales como teóricos, ya que los momentos magnéticos usualmente son destructivos del estado superconductor, sobre todo para aquellos del tipo 1, descrito por la teoría BCS (teoría ideada por John Bardeen, Leon Cooper y John Robert Schrieffer, el nombre proviene de la primera letra del apellido de cada uno).

De los compuestos ternarios formados por tierras raras, el grupo RTX_2 , donde R es itrio o una tierra rara, T es un metal de transición y X es carbono, silicio, germanio o estaño, son los de mayor interés, ya que en ellos se presentan todas las propiedades antes mencionadas [9-12]. Con tantas posibilidades es factible observar la interacción de los electrones 4f y 3d al ir intercambiando la tierra rara o el metal de transición. Particularmente la familia $RNiC_2$, con estructura cristalina ortorrómbica del tipo $CeNiC_2$, grupo espacial Amm_2 [9,13], presenta características físicas muy interesantes, resultantes de su alta correlación electrónica, y es un excelente ejemplo para estudiar la interacción de los electrones dentro del contexto mencionado anteriormente. En este grupo de compuestos se han reportado efectos como ondas de densidad de carga (ODC), así como ordenamiento magnético, tanto ferromagnético como antiferromagnético [14-16].

Se ha demostrado que en la familia $RNiC_2$ el comportamiento magnético del Ni no contribuye al magnetismo, a pesar de que éste es magnético, por lo que el orden magnético se debe únicamente al elemento de la tierra rara [10, 17].

De particular importancia es el compuesto SmNiC_2 (figura 1.1), el cual presenta orden magnético de tipo ferromagnético a 17.7 K [18-21], y una ODC por debajo de 148 K [18, 19], estas dos propiedades se encuentran en competencia entre sí, ya que las reflexiones satélites que caracterizan a la ODC desaparecen abruptamente al iniciarse el orden magnético [20, 21].

Adicionalmente, se han reportado anomalías en la magnetización a 25 K [10, 22]. El orden magnético se atribuye a los electrones $4f$ del Sm y éste se desarrolla principalmente paralelo al eje cristalográfico a [10, 15], mientras que la ODC es resultado de una distorsión de Peierls, la cual es atribuida a una modificación de la posición del Ni a lo largo del eje a dentro de la estructura cristalina del material [23]. La distorsión de Peierls va acompañada por la apertura de una brecha prohibida en el espectro de energía contra momento. Para SmNiC_2 se ha reportado una pseudobrecha con valores entre 60 y 70 meV. [24], esta pseudobrecha implica un aumento del coeficiente Seebeck del material [25]. Como resultado de la competencia entre la ODC y el orden ferromagnético, se ha demostrado que la ODC se puede reforzar o destruir por medio de campos magnéticos, además, por medio de estos experimentos se observó una gran magnetoresistencia en el material [26].

En experimentos de alta presión se ha demostrado que la ODC se ve favorecida al aplicar presiones de varios GPa en el material (la T_{ODC} aumenta hasta 279.3 K con una presión de 5.5 GPa), mientras que el orden magnético se va suprimiendo gradualmente con el aumento de la presión [27, 28].

Recientemente se ha demostrado que, tomando en consideración la interacción fonónica, el movimiento atómico del Sm juega un papel importante en las transiciones electrónicas sucesivas del material [29].

En este trabajo se realiza la sustitución parcial de átomos de carbono por átomos de boro en el compuesto $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$, los valores nominales de x se encuentran en el intervalo $0.0 \leq x \leq 0.2$, y se estudia el comportamiento de la estructura cristalina, así como los cambios ocurridos en las propiedades eléctricas y magnéticas del compuesto.

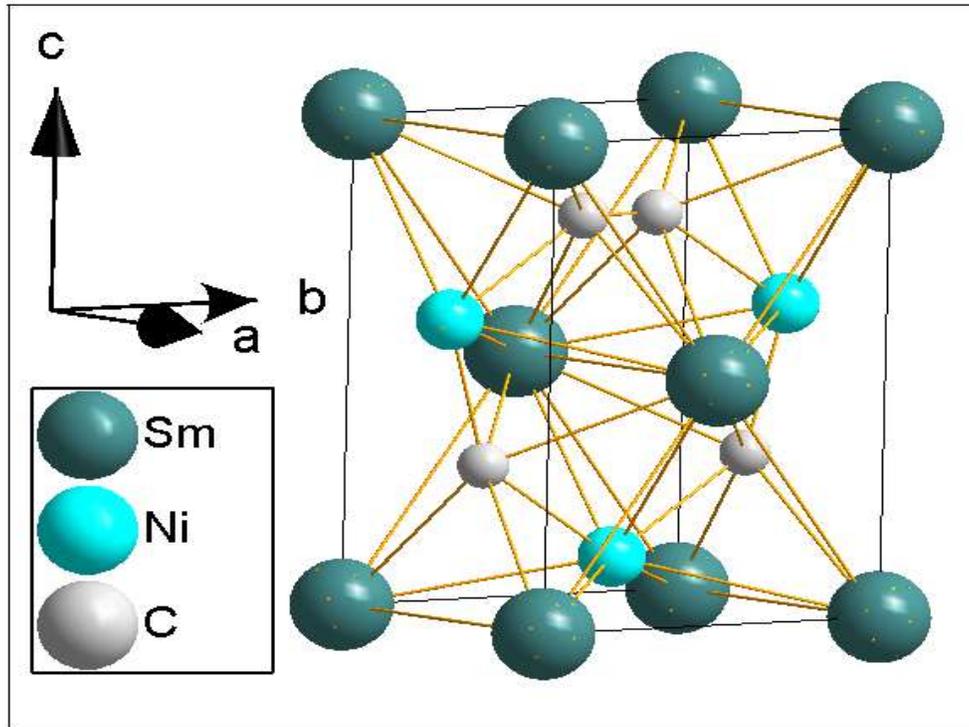


Figura 1.1. Estructura cristalina del compuesto SmNiC_2 . La estructura es del tipo CeNiC_2 , perteneciente al sistema ortorrómbico con grupo espacial $\text{Amm}2$.

La estructura cristalina del $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$ muestra un aumento en el volumen conforme se aumenta el contenido de boro, así como un cambio en las distancias C-C y C-Ni, lo que hace suponer que existen cambios en la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi, así como alteraciones en la interacción espín-órbita y en los acoplamientos electrón-fonón. Las medidas eléctricas muestran una supresión gradual de la temperatura a la que inicia la ODC conforme se aumenta el contenido de boro, así como una disminución lineal de la resistencia conforme disminuye la temperatura. La desaparición de la ODC nos muestra que la linealidad en la resistencia se mantiene hasta la formación del orden ferromagnético lo que sugiere que el material se comporta como un líquido particular de Fermi, el cual podría estar cercano a un punto crítico cuántico.

Las medidas magnéticas muestran que el compuesto es ferromagnético, pero el inverso de la susceptibilidad nos muestra que no sigue la ley de Curie-Weiss. El estudio realizado en este trabajo permitió establecer el diagrama de

fases temperatura-contenido de boro, donde se puede identificar un punto triple donde coexisten tres fases: ODC, ferromagnetismo y líquido particular de Fermi.

La tesis está estructurada de la siguiente manera:

En el capítulo I se detallan aspectos teóricos referentes a la ODC, al orden ferromagnético, el método de Rietveld y diferentes tipos de modelos electrónicos.

El capítulo II refiere a la caracterización de las muestras, así como al equipo utilizado en la obtención de las medidas eléctricas y magnéticas.

En el capítulo III se muestran los resultados obtenidos, así como la discusión de ellos, y posteriormente se presentan las conclusiones para finalmente listar las referencias bibliográficas consultadas para el desarrollo de este trabajo.

En los apéndices se muestran los resultados de los refinamientos estructurales Rietveld, así como resultados de los ajustes realizados en las medidas eléctricas y magnéticas.

Capítulo 1 Marco teórico

1.1 Onda de Densidad de Carga

A bajas temperaturas los materiales pueden experimentar un cambio de fase, una transición que los lleva a un nuevo orden. En las últimas décadas se ha encontrado una gran variedad de metales unidimensionales que presentan una transición de fase, se vuelven conductores de ondas de densidad de carga [30-32], sin embargo este fenómeno también se ha presentado en aislantes [33]. La ODC se produce a una temperatura característica para cada material, y esta temperatura se puede afectar por medio de presión (química o hidrostática) [34, 35], o por campos magnéticos [36]. La formación de la ODC puede afectar también diversas propiedades físicas del material [37].

La ODC es una distorsión periódica en la densidad de electrones de conducción en el metal, debido a un reajuste en la posición de los átomos en la red (figura 1.2). La distorsión es usualmente pequeña, el desplazamiento atómico es de alrededor del 1 %.

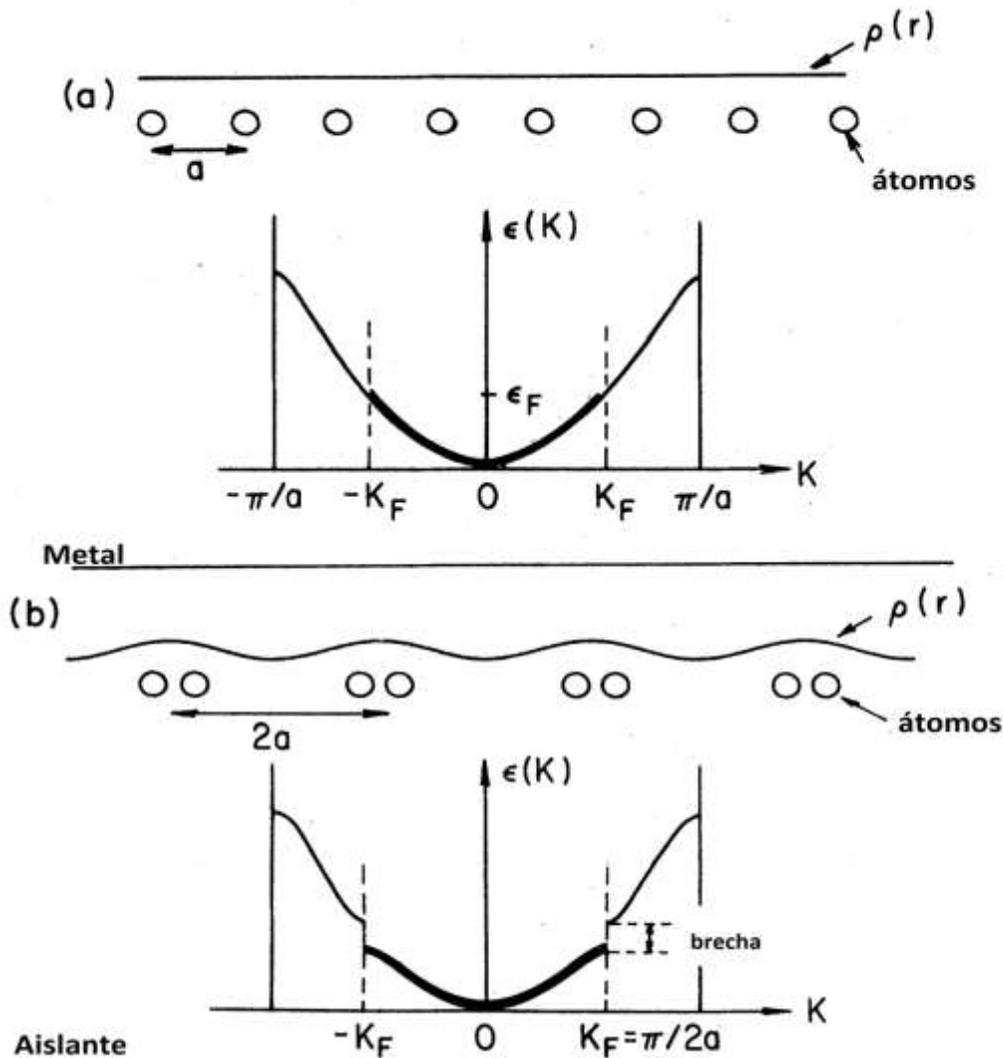


Figura 1.2. Gráfica de energía ϵ contra momento K para un metal unidimensional, donde los átomos están separados a una distancia a uno de otro, mostrando así una densidad de carga $\rho(r)$ constante (a). La energía del metal puede reducirse, creando una brecha prohibida en $\pm K_F$, que corresponde al momento de Fermi, con un reacomodo de los átomos, creando así una concentración de carga, es decir una ODC (b).

El físico Rudolf Ernst Peierls fue el primero en reconocer (1955) [38] que un metal unidimensional, unido a la red subyacente, no es estable a bajas temperaturas. El estado base del sistema electrón-fonón se caracteriza por una brecha en el espectro de partícula libre excitada, y por un modo colectivo de pares electrón-hueco relacionados con el vector de onda $q = 2K_F$. La densidad de carga asociada con el modo colectivo está dada por:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0 + \rho_1 \cos(2\mathbf{K}_F \cdot \mathbf{r} + \varphi) \quad (1)$$

dónde ρ_0 es la densidad de carga del sistema no perturbado y φ es la fase, a todo el conjunto se le llama onda de densidad de carga [38]. En otras palabras la ODC es una modulación de la densidad de electrones de conducción en el metal asociada a la posición de los átomos que conforman el cristal unidimensional.

Si consideramos un metal unidimensional a $T = 0$ y sin interacción electrón-electrón o electrón-fonón, el estado base correspondería a lo mostrado en la figura 1.2 a, los estados electrónicos están llenos hasta el nivel de Fermi; el cristal es un arreglo periódico de átomos con constante de red a , pero en la presencia de interacciones electrón-fonón es energéticamente favorable para crear una distorsión periódica en la red, con periodo λ asociado al vector de onda de Fermi K_F

$$\lambda = \frac{\pi}{K_F}. \quad (2)$$

La distorsión abre una brecha prohibida en la densidad de estados alrededor del nivel de Fermi (figura 1.2 b), como sólo los estados hasta $\pm K_F$ están ocupados la creación de la brecha lleva a una reducción de la energía electrónica, a este fenómeno se le conoce como la transición de Peierls, la cual puede ser observada realizando medidas de transporte electrónico, donde se manifiesta con grandes cambios en la resistividad, así como anomalías en el calor específico del metal.

Como ya se mencionó la ODC, resultante de una transición de Peierls, se manifiesta con cambios en la resistividad, los cuales pueden ser observados en medidas de resistencia eléctricas en función de la temperatura, donde se observaría un aumento repentino de la resistencia conforme disminuye la temperatura hasta alcanzar un máximo relativo, para posteriormente disminuir (figura 1.3).

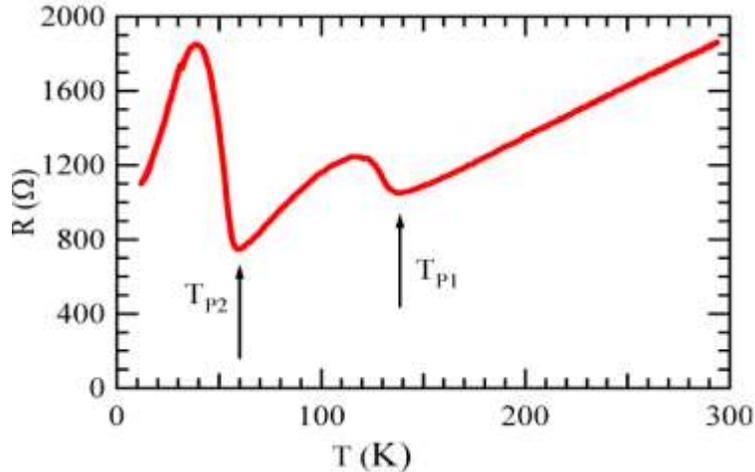


Figura 1.3. Medida de resistencia contra temperatura para NbSe_3 , donde se observan dos aumentos en la resistencia, resultado de la transición de Peierls a $T_{P1}=139$ K y $T_{P2}=59$ K [39].

Al observar la figura 1.2 uno podría suponer que los conductores con ODC se tratan simplemente de semiconductores, tienen una banda de estados llenos y una de estados vacíos separados por una brecha prohibida, sin embargo, al igual que los superconductores, los conductores con ODC tienen un modo de transporte colectivo de carga. Cuando se aplica un campo eléctrico, la ODC se puede deslizar relativamente en la red (figura 1.4). Los átomos oscilan de atrás hacia adelante, produciendo un potencial de transporte en donde los electrones de conducción se mueven produciendo una corriente. El primer material en el que se observó este fenómeno fue en el compuesto $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ o bronce azul [40], pero hay registro de muchos otros materiales con ODC [41].

Se han realizado muchos trabajos teóricos donde se informa que, dependiendo de cómo se da el llenado de las bandas en el material, se puede tener una ODC o una onda de densidad de spin (ODS) o la coexistencia de ambas [42-45], además hay trabajos experimentales donde se tiene coexistencia de ODC y ferromagnetismo [46].

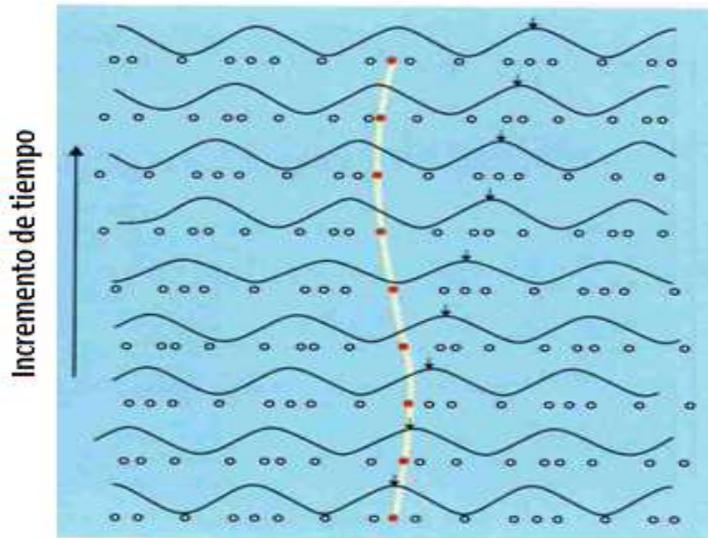


Figura 1.4. Cuando un campo eléctrico es aplicado, la onda de electrones de conducción se mueve con la onda viajera de la red.

1.2 Ferromagnetismo

Los materiales ferromagnéticos (FM) se caracterizan por un alineamiento de los momentos magnéticos de los átomos, aun en ausencia de un campo magnético externo (H_{ext}). A diferencia de los materiales paramagnéticos los ferromagnéticos presentan una magnetización espontanea (intensidad del momento magnético por unidad de volumen), esta magnetización desaparece por encima de una cierta temperatura, usualmente llamada Temperatura de Curie.

El por qué del alineamiento de los momentos magnéticos fue un problema abordado por el físico francés Pierre Ernest Weiss, quien concluyó que debe existir un campo molecular (H_{molec}) que esté presente aun cuando no se aplique ningún campo externo [47]. La combinación de estos campos da a los materiales ferromagnéticos un campo magnético total que es varios órdenes de magnitud mayor que el de los paramagnéticos

$$H = H_{ext} + H_{molec} \quad (3)$$

esto es debido a que en los ferromagnéticos no se tienen dipolos individuales como el caso de los paramagnéticos, sino que se tienen grandes grupos de dipolos magnéticos asociados, donde se genera magnetización espontanea, estos grupos son conocidos como dominios (figura 1.5) [48], estos dominios, en presencia de H_{ext} , son fácilmente alineados con el campo y permanecen así aun cuando H_{ext} ha desaparecido, por lo que los ferromagnéticos permanecen magnetizados aun cuando el H_{ext} ha sido removido.

Como el campo molecular es una medida del ordenamiento del sistema, se puede asumir que

$$H_{molec} = \lambda M \quad (4)$$

dónde M es la magnetización del material y λ es una constante que relaciona la intensidad del campo molecular como función de la magnetización [49].

Adicionalmente, tenemos la susceptibilidad magnética del material (χ), que relaciona la magnetización del material con la intensidad de H_{ext} .

$$M = \chi H_{ext}. \quad (5)$$

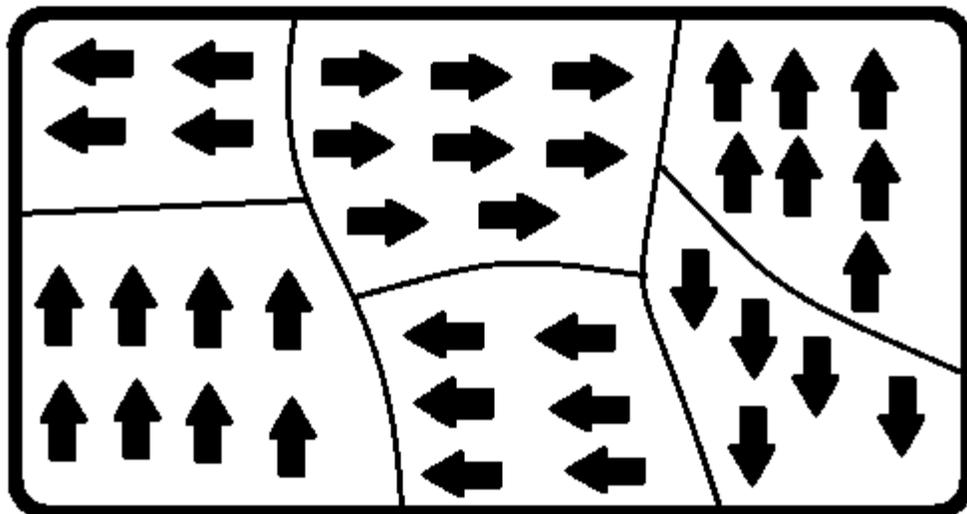


Figura 1.5. Ilustración de un material ferromagnético donde se muestran los dominios.

1.2.1 interacción de intercambio

El campo molecular da origen a los dominios, pero a su vez los dominios generan un campo interno en el material, dando origen al campo molecular, lo que nos hace pensar en un problema análogo al del “huevo y la gallina” pero es aquí donde las interacción de intercambio juegan un papel primordial en el ordenamiento magnético.

La interacción de intercambio es simplemente interacción electrostática, resultado del principio de la mínima energía, ya que es energéticamente favorable mantener a cargas del mismo signo alejadas entre sí.

Si consideramos sólo 2 electrones con coordenadas espaciales \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 , podemos escribir la función de onda para los estados singulete (Ψ_S) y triplete (Ψ_T) como

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_a(\mathbf{r}_1)\Psi_b(\mathbf{r}_2) + \Psi_a(\mathbf{r}_2)\Psi_b(\mathbf{r}_1)]X_S \quad (6)$$

$$\Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_a(\mathbf{r}_1)\Psi_b(\mathbf{r}_2) - \Psi_a(\mathbf{r}_2)\Psi_b(\mathbf{r}_1)]X_T \quad (7)$$

dónde Ψ_a y Ψ_b son la parte espacial y X_S y X_T son la parte espinorial de la función de onda.

Las energías de los dos posibles estados están dadas por

$$E_S = \int \Psi_S^* \hat{H} \Psi_S d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (8)$$

$$E_T = \int \Psi_T^* \hat{H} \Psi_T d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (9)$$

Suponiendo que la parte espinorial está normalizada, la diferencia entre las energías está dada por

$$E_S - E_T = 2 \int \Psi_a^*(\mathbf{r}_1)\Psi_b^*(\mathbf{r}_2)\hat{H}\Psi_a(\mathbf{r}_2)\Psi_b(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (10)$$

con lo que podemos definir la constante de intercambio o integral de intercambio como

$$J = \frac{E_S - E_T}{2} = \int \Psi_a^*(\mathbf{r}_1)\Psi_b^*(\mathbf{r}_2)\hat{H}\Psi_a(\mathbf{r}_2)\Psi_b(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (11)$$

Si $J > 0$, es decir $E_S > E_T$, el estado triplete es favorable, por lo que tendríamos un ferromagneto, pero si $J < 0$ entonces el estado singulete sería el favorable por lo que tendríamos un antiferromagneto [49].

En los inicios de la mecánica cuántica se pensó que el tratamiento realizado anteriormente podría aplicar para todos los átomos vecinos, lo que llevó al modelo de Heisenberg para el hamiltoniano

$$\hat{H} = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (12)$$

dónde J_{ij} es la constante de intercambio entre los espines i^{esimo} y j^{esimo} .

Particularmente para los metales de tierras raras, la interacción de intercambio es mediante los electrones de conducción, en la que un momento magnético localizado polariza al espín de un electrón de conducción. Esta polarización une a momentos magnéticos localizados separados una distancia r . La interacción de intercambio es indirecta ya que no involucra una unión directa entre los momentos magnéticos, esta se conoce como interacción RKKY. El nombre RKKY es debido a la primera letra del apellido de los descubridores del efecto, Ruderman, Kittel, Kasuya y Yosida [49].

1.2.2 Temperatura de transición magnética

Alrededor de 1900 Pierre Curie mostró que para los materiales, en la región paramagnética, la susceptibilidad magnética depende en gran medida de la temperatura y es independiente de H_{ext} , lo cual puede ser expresado por

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (13)$$

dónde C se conoce como la constante de Curie. La ecuación (13) es conocida como la ley de Curie [49]. En experimentos posteriores se mostró que había materiales donde la ley de Curie no se cumplía del todo, por lo que fue necesario modificar la ecuación original, quedando como

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} \quad (14)$$

dónde θ_p es una constante característica de la sustancia, y cuyo signo usualmente predice el tipo de orden magnético que se tendrá por debajo de una $T_{\text{crítica}}$, $\theta_p > 0$ corresponde a un material ferromagnético y $\theta_p < 0$ corresponde a un antiferromagnético, la ecuación (14) es conocida como la ley de Curie-Weiss [49].

En los materiales que siguen la ley de Curie-Weiss se puede determinar la temperatura de transición ferromagnética del material (T_{Curie}) utilizando el inverso de la susceptibilidad magnética (χ^{-1}), ya que la gráfica de χ^{-1} vs T muestra un comportamiento lineal para la región paramagnética, χ^{-1} disminuye conforme baja la temperatura hasta llegar a un mínimo (divergencia de χ); la temperatura a la que ocurre ese mínimo será la temperatura de transición magnética, (figura 1.6).

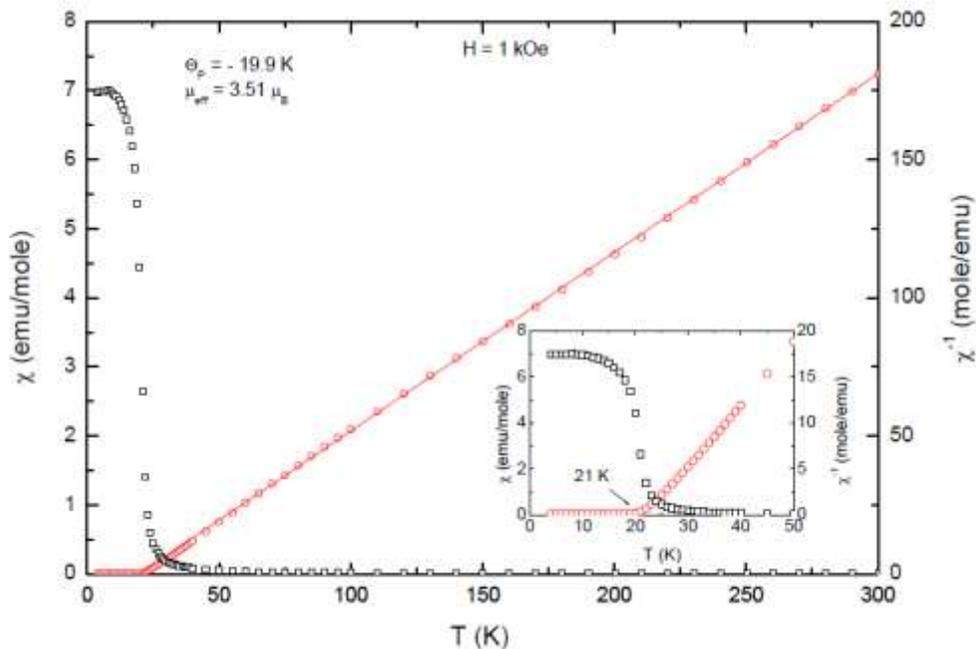


Figura 1.6. Gráfica de χ y χ^{-1} contra temperatura para el compuesto PrNiSi_2 , donde la línea representa un ajuste con la ley de Curie-Weiss [50].

1.2.3 Resistividad eléctrica

Para los materiales ferromagnéticos la resistividad puede expresarse como

$$\rho = \rho_0 + \rho_e + \rho_{ph} + \rho_m \quad (15)$$

dónde ρ_0 corresponde a la resistividad residual, ρ_e y ρ_{ph} representan la resistividad debido a la dispersión electrón-electrón y electrón-fonón respectivamente; ρ_m es la resistividad resultado de dispersiones magnéticas, es decir, a $T > T_C$ se tiene dispersión por desorden de espín y a $T < T_C$ se tiene dispersión por magnones [51].

Como ya se mencionó, a temperaturas menores de T_C el factor ρ_m es dominado por la dispersión electrón-magnón, la cual, para ferromagnetos con estructura cúbica da un comportamiento proporcional a T^2 similar a un comportamiento tipo líquido de Fermi [52] sin embargo para ferromagnetos que no son cúbicos ρ_m se expresa como

$$\rho_m = C_m \Delta T \left(1 + 2 \frac{T}{\Delta} \right) e^{-\Delta/T} \quad (16)$$

dónde C_m es una constante y Δ es una brecha energética que representa la mínima energía necesaria para excitar una onda de espín (magnón) en presencia de un campo anisotrópico [27, 51, 53, 54, 55], combinando (15) y (16) y considerando que en materiales con orden magnético, a bajas temperaturas, la contribución a la resistividad debido a la dispersión electrón-fonón es más pequeña que la obtenida por dispersión electrón-electrón o electrón-magnón [56, 57] obtendríamos una resistividad dada por:

$$\rho = \rho_0 + AT^2 + C_m \Delta T \left(1 + 2 \frac{T}{\Delta} \right) e^{-\Delta/T} \quad (17)$$

dónde el término AT^2 representa la dispersión electrón-electrón [27].

1.3 Método de Rietveld

Desde principios del siglo XX la técnica de difracción de polvos ha sido una técnica indispensable para la determinación y caracterización de materiales, no sólo nos proporciona información sobre la estructura cristalina del material sino que nos revela datos como el tamaño de partícula, la textura y esfuerzos a los que esté sujeto el material, y en caso de tener una combinación de fases podemos obtener la proporción en la que se encuentra cada una de ellas [58].

El método de difracción de Rayos X es una manera de obtener información cristalográfica referente al material por medio de un patrón de difracción en el que obtenemos una serie de reflexiones de diferentes intensidades localizados a ciertos ángulos en 2θ , cada material tiene su propio patrón de difracción, con lo que es posible identificar la fase cristalina del material que se trabaja, sin embargo el patrón de difracción no presenta toda la información mencionada anteriormente de una manera directa, ya que el patrón de difracción, es una proyección en una dimensión del espacio recíproco en tres dimensiones del material [58], por lo que se tiene una superposición de ondas, la cual es mayor conforme se aumenta el ángulo 2θ . El problema es cómo trabajar con esa superposición para extraer toda la información necesaria del patrón de difracción.

Un gran avance en cómo trabajar este problema apareció a finales de los sesentas cuando Hugo Rietveld introdujo el método de refinamiento de estructuras cristalinas. El método originalmente fue hecho para difracción de neutrones pero con el tiempo se le hicieron modificaciones y ahora es posible usarlo para difracción de rayos X [58].

El método de Rietveld consiste en un ajuste por mínimos cuadrados de la cantidad

$$S_y = \sum_i w_1 [Y_i(obs) - Y_i(calc)]^2 \quad (18)$$

dónde las $Y_i(\text{obs})$ son las intensidades medidas y $Y_i(\text{cal})$ son las intensidades calculadas en cada paso y w_i es un factor de peso basado en estadística de conteo.

Usualmente se utilizan ciertos parámetros que son indicativos de qué tan bueno es el análisis que se está realizando, estos parámetros son los factores R [58]

$$R_{exp} = \frac{\sum_i |Y_i(\text{obs}) - \left(\frac{1}{c}\right) Y_i(\text{calc})|}{\sum_i Y_i(\text{obs})} \quad (19)$$

$$R_w = \left[\frac{\sum_i w_i [Y_i(\text{obs}) - \left(\frac{1}{c}\right) Y_i(\text{calc})]^2}{\sum_i w_i [Y_i(\text{obs})]^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (20)$$

Matemáticamente el factor R_w es el de mayor importancia, ya que es el que mejor refleja el progreso del refinamiento. Se espera que su valor sea pequeño (menor a 15 para difracción de rayos X), aunque su valor depende de la cristalinidad de la muestra con la que se trabaja y de las condiciones propias del experimento de difracción, sin embargo en la literatura se pueden encontrar valores de R_w que son mayores a 20 [59].

Otro parámetro que sirve para determinar la bondad del ajuste es χ^2 , muchas veces abreviado como G (good of fitnes)

$$\chi^2 = \frac{R_w}{R_{exp}} \quad (21)$$

idealmente este valor sería 1, pero valores cercanos a 1 se consideran como buenos; los valores mayores a 2 se consideran altos, lo que se podría interpretar como un mal ajuste, sin embargo hay más factores a considerar, por lo que en la literatura se pueden encontrar valores reportados mayores a 6 [59]. A R_w y χ^2 usualmente se les atribuye mayor importancia de la que deben tener, por lo que no se debe descartar un ajuste inmediatamente si presenta valores que se consideran altos para estos parámetros, siempre hay que comparar la gráfica del patrón de difracción obtenido

experimentalmente con la del patrón de difracción calculado, además de verificar que los resultados obtenidos tengan sentido químico [58-61], ya que los factores R sólo nos dan un promedio del ajuste y puede ocultar errores graves en reflexiones pequeñas. En cambio la comparación visual nos dice si la diferencia entre los patrones es debido a diferencias en las intensidades, diferencias en la posición de las reflexiones o un mal ajuste del ruido de fondo.

1.4 Modelos electrónicos

Con el descubrimiento del electrón en 1897 hubo grandes cambios en las teorías de estructura de la materia, además surgieron nuevos modelos como lo fue el modelo de Drude que fundamentalmente explicaba el comportamiento eléctrico de los metales.

1.4.1 Modelo de Drude

El modelo de Drude se basa en la teoría cinética de los gases, pero aplicada a los metales, considera que cuando los átomos de los elementos metálicos se unen para formar al metal, los electrones de valencia se desprenden de esos átomos y son libres de moverse por todo el metal; mientras que los iones metálicos (núcleos y electrones más internos) permanecen inmóviles [62]. El modelo implica diversas consideraciones que son:

- Considera que las interacciones electrón-electrón y electrón-ion son despreciables, con lo que obtenemos las aproximaciones de electrón independiente y electrón libre respectivamente.
- Las colisiones, al igual que en la teoría cinética, son eventos instantáneos que cambian drásticamente la velocidad del electrón.
- La probabilidad por unidad de tiempo de que los electrones experimenten una colisión es $1/\tau$, donde τ se conoce como el tiempo de relajación (tiempo promedio que hay entre un par de colisiones).
- Los electrones alcanzan el equilibrio térmico con sus alrededores a través de las colisiones.

A pesar de ser un modelo simple, y de no contar con los avances de la mecánica cuántica (que no existía), el modelo de Drude tuvo aciertos como el de predecir correctamente la ley de Ohm, la corriente I que fluye en un alambre es proporcional a la diferencia de potencial V a lo largo del mismo ($V = IR$), donde R es la resistencia eléctrica del alambre. Usualmente, en lugar de la resistencia se utiliza la resistividad ρ , resistencia eléctrica específica de un determinado material, esta resistividad se relaciona con el campo eléctrico \mathbf{E} y la densidad de corriente que este produce, \mathbf{J}

$$\mathbf{E} = \rho \mathbf{J}. \quad (22)$$

Si hay n electrones por unidad de volumen

$$\mathbf{J} = -nev \quad (23)$$

dónde \mathbf{v} es la velocidad de deriva del electrón, que en promedio tiene la forma

$$\mathbf{v}_{pr} = -\frac{eE\tau}{m} \quad (24)$$

por lo que combinando las ecuaciones 22, 23 y 24 obtenemos

$$\mathbf{J} = \left(\frac{ne^2\tau}{m}\right) \mathbf{E} \quad (25)$$

con lo que la resistividad estaría dada por [63]

$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau}. \quad (26)$$

1.4.2 Gas de Fermi

Uno de los problema más inmediatos del modelo de Drude es que considera a los electrones como bosones, siguiendo la estadística de Maxwell-Boltzmann, en vez de considerarlos fermiones, siguiendo estadística de Fermi-Dirac. Realizando el cambio en la estadística es posible comprender muchas propiedades térmicas en los metales que el modelo de Drude falla en resolver. Al realizar este cambio obtendríamos lo que se conoce como un gas

de Fermi (sistema ideal de fermiones que no interactúan entre sí [64]) además, debido al principio de exclusión de Pauli, un gas de Fermi no puede condensar en un condensado Bose-Einstein, por lo tanto, la energía total en el gas de Fermi, en el cero absoluto, es mayor que la suma de las energías de los estados fundamentales de las partículas aisladas. Lo que obtenemos al enfriar un gas de Fermi se conoce como líquido de Fermi.

1.4.3 Líquido de Fermi

La teoría del líquido de Fermi es la de un modelo de fermiones que interactúan entre sí, describe el comportamiento de la mayoría de los metales a bajas temperaturas [65]. La teoría fue introducida por el físico soviético Lev Davidovich Landau en 1956, y fue diseñada para tratar el caso del isotopo de helio, ^3He , líquido, y explica por qué algunas de las propiedades de un sistema de fermiones que interactúan, son similares a los del gas de Fermi.

Para electrones que interactúan entre sí no se necesita un nuevo desarrollo, ya que siempre que se trabajen electrones con energías cercanas a la energía de Fermi, la descripción del electrón independiente, con ligeras modificaciones en la energía, será suficiente para tratar a los electrones en los metales; afortunadamente la mayoría de las propiedades de interés en los metales están determinadas por electrones con energías $k_B T$ alrededor de la energía de Fermi. Entre ellas podemos mencionar a la resistividad, donde el nuevo formalismo nos llevaría a la relación de Drude con el cambio de masa por masa efectiva del electrón [62].

Si a un grupo de electrones que no interactúan, gradualmente los hacemos interactuar, obtendríamos dos efectos importantes.

- La energía de cada nivel electrónico se modificaría.
- Los electrones serán dispersados constantemente de los niveles electrónicos.

El último efecto podría invalidar la aproximación de electrón independiente, según qué tan seguido se dan esas dispersiones entre electrones. A

temperatura ambiente el tiempo de relajación (τ) para la dispersión electrón-electrón es 10 000 veces menor que para la dispersión electrón-fonón el cual sería el factor dominante en la dispersión electrónica.

Supongamos que tenemos N estados electrónicos en una esfera de Fermi llena ($T = 0$), más un electrón con energía (E_1) mayor a la E_F , para que este electrón sea dispersado necesita interactuar con otro electrón cuya energía E_2 sea menor que la E_F (solo se tienen electrones hasta el nivel de Fermi), estos dos electrones solo pueden ser dispersados a otros dos estados que estén desocupados

$$E_3, E_4 > E_F \quad (27)$$

además se debe de satisfacer la conservación de la energía

$$E_1 + E_2 = E_3 + E_4 . \quad (28)$$

Dado que las energías E_2 , E_3 y E_4 deben estar en un espacio alrededor de la superficie de Fermi, del orden de $|E_1 - E_F|$, y deben ser consistentes con las ecuaciones (27) y (28), entonces obtendremos una dispersión que va como $(E_1 - E_F)^2$, la dispersión va como cuadrado en vez de cubo ya que una vez seleccionadas las energías E_2 y E_3 , dentro del espacio de energías permitidas, la ecuación (28) no permite una selección arbitraria de E_4 .

Si $T \neq 0$ se abren nuevas posibilidades para las energías pero se debe cumplir que

$$|E_{2,3,4} - E_F| \leq k_B T \quad (29)$$

(por la distribución de Fermi-Dirac, los electrones con menor energía están fijos y los electrones con mayor energía son prácticamente inexistentes), lo que proporciona un término adicional para la dispersión que va como $(k_B T)^2$, por lo que un electrón con energía cercana a la E_F tiene un ritmo de dispersión ($1/\tau$) que va como

$$\frac{1}{\tau} = a(E_1 - E_F)^2 + b(k_B T)^2 \quad (30)$$

dónde a y b son coeficientes independientes de E_1 y de T [62]. Dado que sólo los electrones con energía $k_B T$ alrededor de E_F afectan significativamente las propiedades de los metales a bajas temperaturas, el tiempo de relajación (τ) para esos electrones va como $1/T^2$, lo que nos daría, utilizando (26), una resistividad proporcional a T^2 para los líquidos de Fermi, fenómeno ya observado en algunos metales a temperaturas del helio líquido [64].

1.4.4 Líquido particular de Fermi

A principios de los 90 Seaman et. al [66] presentaron propiedades de transporte para el compuesto $Y_{1-x}U_xPd_3$ que no concordaban con lo predicho por la teoría del líquido de Fermi. En el compuesto mencionado la interacción electrón-electrón es tan grande que a baja temperatura no permite entrar al estado base del líquido de Fermi, lo que se tiene es un líquido particular de Fermi, abreviado como NFL por su nombre en inglés (non-Fermi liquid) [67].

El comportamiento de los líquidos particulares de Fermi se caracteriza por una pobre dependencia de potencias de la temperatura para las propiedades físicas, las propiedades son lineales respecto a la temperatura o semi-lineales (potencia de la temperatura cercana a 1), particularmente para la resistividad tenemos

$$\rho = \rho_o + AT^\alpha \quad (31)$$

dónde ρ_o y A son constantes y α usualmente es de alrededor de 1 [67].

Los NFL suelen observarse en la vecindad de un punto crítico cuántico (PCC) [67, 68]. Un PCC es el punto en el que se da una transición de fase que no es producida por la temperatura si no por la presión, la sustitución química o la presencia de campos magnéticos; las fluctuaciones ya no son térmicas si no que están regidas por la mecánica cuántica y el principio de incertidumbre de Heisenberg [49]. Cuando la transición de fase ocurre a temperaturas cercanas al cero absoluto las cuasipartículas se dispersan con tal fuerza que dejan de seguir el comportamiento predicho para los líquidos de Fermi [68].

Capítulo 2 Desarrollo Experimental

A lo largo de este trabajo se sintetizaron muestras con diferentes concentraciones de boro, tratando de asegurar la mayor homogeneidad en ellas, posteriormente las muestras fueron estudiadas por la técnica difracción de rayos X, con la finalidad de confirmar que se obtuvo el compuesto deseado. Posteriormente, se realizó un análisis de Rietveld, utilizando el programa de computadora MAUD (Material Analysis Using Diffraction) [69], con la intención de cuantificar los cambios estructurales que produce el boro al introducirse en la celda unitaria del SmNiC_2 .

Una vez realizado el análisis estructural del compuesto se realizaron medidas de resistencia eléctrica y magnetización como función de la temperatura.

2.1 Preparación del $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$

En el proceso de síntesis del compuesto $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$ se utilizaron elementos de alta pureza (Sm 99.9%, Ni 99.99%, C 99.95% y B 99.999%). Se pesaron las cantidades estequiométricas y se colocaron en un mortero donde se mezclaron aproximadamente durante 10 minutos, esta mezcla de polvos fue colocada en un dado para formar una pastilla con una presión de 1 tonelada/cm² con lo que se obtuvieron pastillas de aproximadamente 6 mm de diámetro. Las pastillas obtenidas fueron colocadas en un horno de arco para recibir el tratamiento térmico correspondiente. En el horno de arco se trabajó en atmósfera de argón de alta pureza con corrientes menores a 50 Amperes. Las muestras fueron volteadas en varias ocasiones para asegurar homogeneidad con un tratamiento térmico rápido (nunca mayor a 5 segundos) para evitar al máximo la pérdida de material.

Se puede considerar que la preparación de las muestras fue bastante exitosa, ya que se obtuvo el compuesto deseado con un porcentaje reducido de impurezas. El trabajo se basa en el compuesto $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$ (las concentraciones de x que se trabajaron fueron en el intervalo $0.00 \leq x \leq 0.20$), en todas las muestras sintetizadas se obtuvo la fase del

compuesto base SmNiC_2 . El principal problema durante la preparación de las muestras fue la pérdida de material, ya que se llegó a tener cerca de 15 % de pérdida en masa, sin embargo la pérdida presente en el horno de arco fue en promedio de 8.2 %, las otras fuentes de pérdida registradas fueron:

- Al momento de pesar las cantidades y vaciarlas en el mortero en los papeles de pesaje utilizados se quedaban restos de polvo.
- Al mezclar los elementos en el mortero, éste quedaba bastante sucio, indicando que parte de los polvos se quedaron adheridos en el mortero.
- Al momento de formar la pastilla mucho del polvo estaba adherido a las paredes de la pastilladora.

Para evitar al máximo esa pérdida de material, tanto los papeles para pesar como el mortero y la pastilladora se raspaban con la espátula, para tratar de recuperar la mayor cantidad de polvo e incluir en el tratamiento térmico dentro del horno de arco. Los resultados en las pérdidas de material se resumen en la tabla 1.

Tabla 1. Porcentaje en masa de material perdido en el proceso de preparación del $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$.

Concentración de x	Pérdida en el horno de arco
0.000	7.3%
0.010	9.7%
0.030	7.3%
0.050	6.8%
0.075	11.1%
0.100	7.3%
0.150	12.7%
0.200	6.7%

2.2 Caracterización estructural del $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$

Para obtener información cristalográfica de las muestras, éstas se molieron hasta tener un polvo muy fino y, de esos polvos, se obtuvieron patrones de

difracción. Los patrones de difracción fueron obtenidos con un equipo de Rayos X marca Siemens modelo D5000 usando radiación de $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 1.78901 \text{ \AA}$). El patrón de difracción se obtuvo con variaciones del ángulo de barrido de 1° por minuto en 2Θ , en un intervalo de 20° a 95° . Para el análisis de Rietveld es necesario contar con una mayor cantidad de datos para obtener un mejor análisis estadístico por lo que se obtuvieron nuevos patrones de difracción con variaciones del ángulo de 1° cada 11 minutos en 2Θ , en el intervalo previamente mencionado.

El programa de computadora Match (versión 2.4.1) fue utilizado para la identificación de las fases, así como de las impurezas registradas, usando la base de datos PDF-2 con información de 163835 compuestos diferentes. Posteriormente, se utilizó el programa MAUD donde se trabajó con la información cristalográfica del compuesto SmNiC_2 [70], así como de las impurezas localizadas con el programa Match (Ni_2Sm y NiSm).

2.3 Medición de resistencia eléctrica

La medición de resistencia eléctrica fue realizada en un sistema de medición de propiedades físicas (PPMS por sus siglas en inglés) usando la técnica de cuatro terminales. Las cuatro terminales consiste en colocar dos electrodos en la muestra lo más separados posible (electrodos exteriores), en medio de esos dos electrodos se colocan otros dos electrodos (electrodos interiores). Por los electrodos exteriores se aplica una corriente conocida (I), mientras que en los interiores se mide la caída de potencial producida por la corriente (V), a partir de este potencial se determina la resistencia del material (R) mediante la ley de Ohm

$$R = \frac{V}{I}. \quad (32)$$

Para la realización de la medida primeramente se parte la muestra original a la mitad, en una de las mitades se lija una cara para mantenerla lo más lisa posible ya que es en esa cara donde se colocarán las cuatro terminales. La

muestra es colocada sobre una cinta adherida a una base de cobre (portamuestras), la cinta es buena conductora térmica pero mala conductora eléctrica, la muestra es instrumentada pegándole cuatro alambres de cobre (calibre 40) mediante pintura de plata (Electrodag 502) y los otros extremos de los alambres son soldados (con soldadura de plomo-estaño) al dispositivo de medida (interface); esa interface es introducida en el PPMS donde se realiza la medición en un intervalo de temperatura de 300 a 2 K utilizando como medio de enfriamiento helio líquido y administrando una corriente alterna de 4 miliampere con una frecuencia de 7.5 Hertz.

2.4 Medición de propiedades magnéticas

Las medidas magnéticas se llevaron a cabo en un magnetómetro basado en un SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), el cual está basado en el efecto Josephson, con corriente eléctrica que fluye sin voltaje aplicado, a través de una unión Josephson, con dos superconductores unidos por una pequeña unión. El SQUID utilizado es de tipo DC (corriente directa) cuyo componente principal es un anillo superconductor con dos uniones Josephson (figura 2.1). Cuando se configura apropiadamente, el SQUID produce un voltaje de salida que es proporcional a la corriente que fluye en los alambres de entrada del SQUID, por lo que su función principal es la de un convertidor de corriente a voltaje extremadamente sensible.

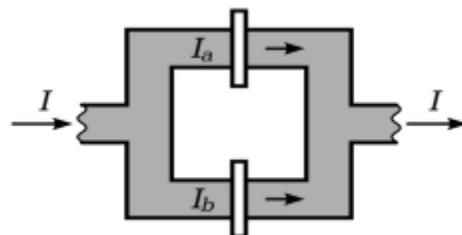


Figura 2.1. Dos uniones Josephson donde la corriente se divide en dos.

La medición de las propiedades magnéticas se realizan al mover la muestra a través de los alambres superconductores de detección (figura 2.2), mientras la muestra se mueve, el momento magnético de la misma induce una

corriente eléctrica en los alambres (ley de Faraday-Lenz). Ya que los alambres de detección, de conexión y de entrada del SQUID forman un circuito cerrado superconductor, cualquier cambio de flujo magnético en los alambres de detección produce cambios en la corriente inducida en el circuito, que es proporcional al cambio de flujo magnético. Las variaciones de corriente en los alambres de detección producen variaciones en el voltaje de salida del SQUID que son proporcionales al momento magnético de la muestra.

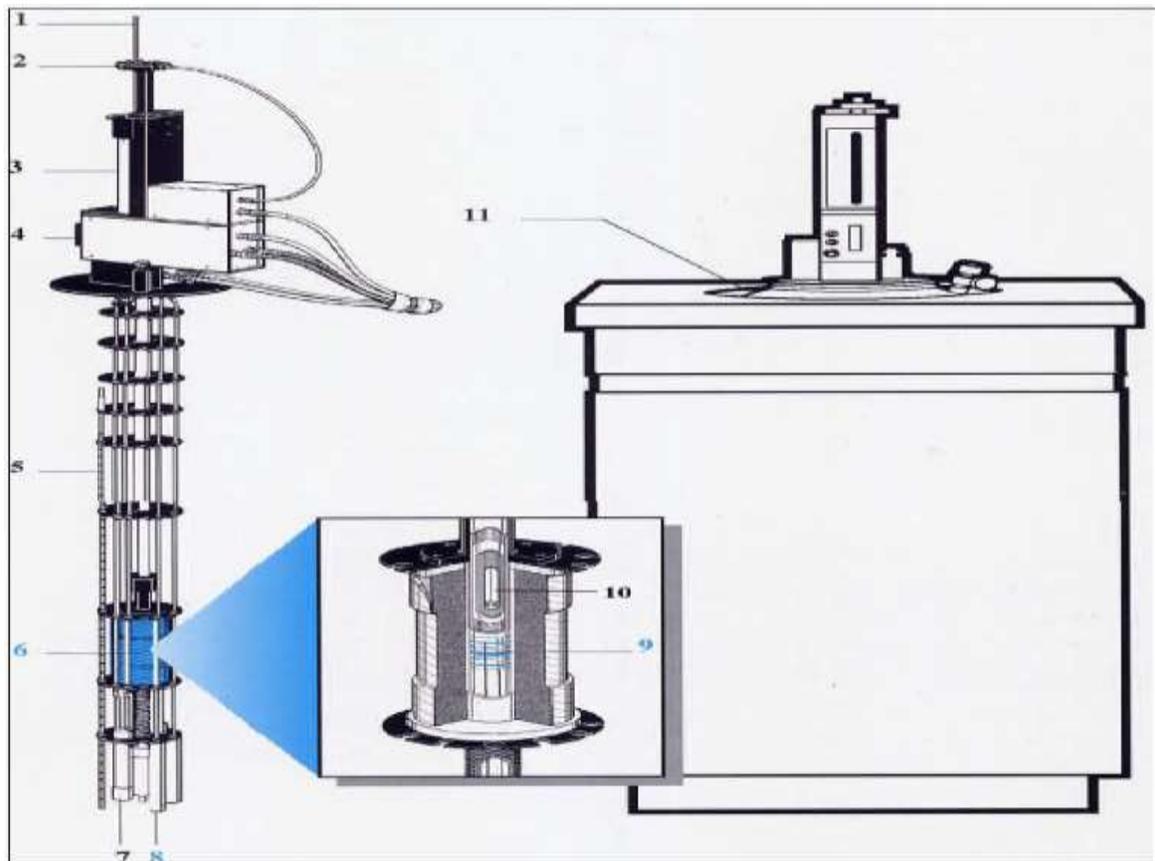


Figura 2.2 componentes del magnetómetro donde los números azules representan componentes superconductores. 1 barra donde se coloca la muestra, 2 y 3 representan el rotador y el transporte de la muestra respectivamente, 4 conjunto de sondas y medidores, 5 medidor del helio líquido, 6 solenoide superconductor, 7 flujo de impedancia, 8 SQUID encapsulado en un escudo magnético, 9 alambre superconductor, 10 muestra, 11 Dewar [71].

Para realizar la medición de la muestra se corta un pedazo pequeño (entre 50 y 100 miligramos) el que se coloca dentro de una capsula de plástico, que es

puesta en la barra para ser introducida al equipo. En el interior del equipo el compuesto es enfriado hasta 2 K, utilizando como medio de enfriamiento helio líquido, posteriormente se le aplica un campo magnético (100 Oersted) y se lleva a temperatura ambiente mientras se mide la magnetización, este proceso es conocido como Zero Field Cooled (siglas en ingles ZFC). Una vez a temperatura ambiente y con campo aplicado se mide la magnetización mientras se enfría hasta 2 K, proceso conocido como Field Cooled (FC).

Capítulo 3 Resultados y discusión

3.1 Análisis estructural

En la figura 3.1 se presentan los patrones de difracción de los compuestos $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$ con $0.00 \leq x \leq 0.20$, dónde se observa que la fase mayoritaria corresponde a SmNiC_2 (ICSD n^o 618 564), adicionalmente se tienen ligeras trazas de fases secundarias Ni_2Sm (ICSD n^o 105 349) y NiSm (ICSD n^o 105 348). Dichas fases no están relacionadas con el boro, lo que hace suponer que la totalidad de boro agregado se incorpora en la celda unitaria de SmNiC_2 .

Haciendo una amplificación de los patrones de difracción, entre 42 y 48 grados en el ángulo 2θ , se puede observar como las reflexiones del patrón se van corriendo hacia ángulos menores, lo que se puede relacionar con cambios en los parámetros de la celda unitaria de SmNiC_2 , además se observan cambios notorios en la intensidad de las reflexiones, lo que implica cambios en las posiciones atómicas dentro de la celda (figura 3.2) que resultarían de las sustituciones químicas en el compuesto.

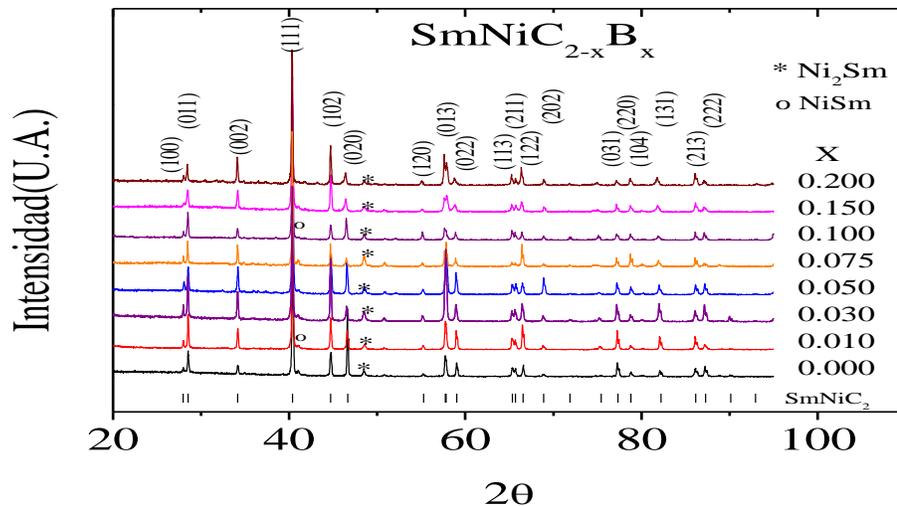


Figura 3.1 Patrón de difracción de rayos X de los compuestos $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$ con $0.00 \leq x \leq 0.20$, mostrando los índices de Miller de los diferentes planos de la celda del compuesto.

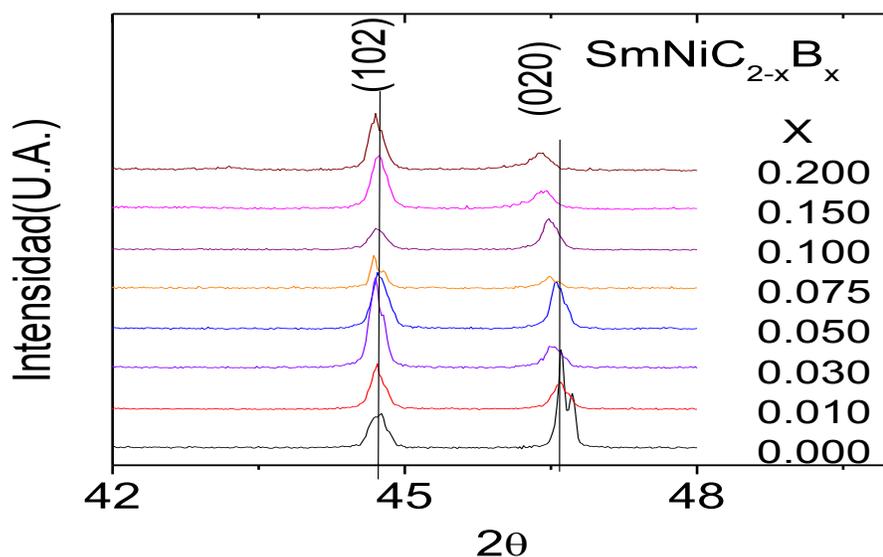


Figura 3.2 Intervalo de 42 a 48 grados en 2θ de los compuestos $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$ con $0.00 \leq x \leq 0.20$. Se observa un corrimiento de las reflexiones hacia ángulos menores conforme se incrementa el contenido de boro en el material.

Para poder cuantificar los cambios que está provocando el boro dentro de la celda unitaria es necesario realizar un análisis más a fondo, es por ello que se realiza un análisis de refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld.

Como consecuencia de la sustitución de átomos de carbono por boro los parámetros de la celda unitaria se ven modificados, experimentalmente esos cambios pueden ser observados como cambios en la posición de las reflexiones en los patrones de difracción. También, como resultado de la sustitución, se tienen variaciones en las posiciones atómicas, dichas variaciones causan cambios en las magnitudes del factor de estructura (función que describe la dispersión de un haz incidente de radiación sobre la materia) lo que lleva a cambios en la intensidad de las reflexiones [58]. Las posiciones atómicas para el compuesto SmNiC_2 se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Posiciones atómicas en unidades fraccionarias para el compuesto SmNiC_2 .

Átomo	x/a	y/b	z/c
Samario	0	0	0
Níquel	0.5	0	0.615
Carbono	0.5	0.155	0.3

De las nueve posiciones atómicas solo se pueden refinar tres de ellas ya que las llamadas posiciones especiales (posiciones atómicas de las que resulta la estructura cristalina) deben mantenerse fijas para garantizar la simetría del grupo espacial ($\text{Amm}2$), las posiciones atómicas a refinar en el programa MAUD son:

- La coordenada z del níquel
- La coordenada y del carbono
- La coordenada z del carbono

Las cuales pueden ser observadas en la figura 3.3.

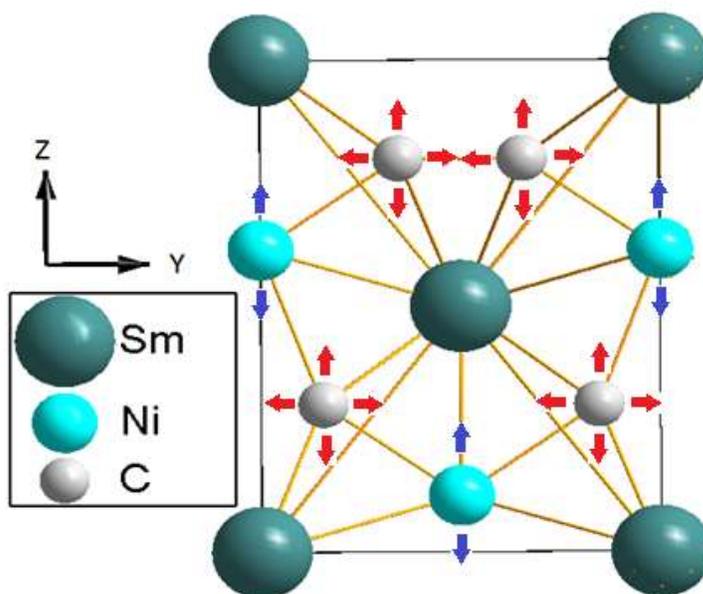


Figura 3.3 Celda unitaria del compuesto SmNiC_2 vista sobre un plano. El posible desplazamiento de los átomos de carbono y níquel, dentro de la celda unitaria, está representado por las flechas rojas y azules respectivamente.

El ajuste realizado para $x = 0.00$ se muestra en la figura 3.4 (el resto de los ajustes se muestran en el apéndice A). En la figura 3.4 podemos observar que todas las reflexiones presentes en el patrón de difracción están correctamente asociadas a la fase principal y la impureza, además de que las intensidades experimental y calculada coinciden bastante bien en la mayoría de las reflexiones (las excepciones más grandes se dan en los ángulos 41° y 47° en 2θ) Los resultados obtenidos por medio de los refinamientos se muestran en la tabla 3.

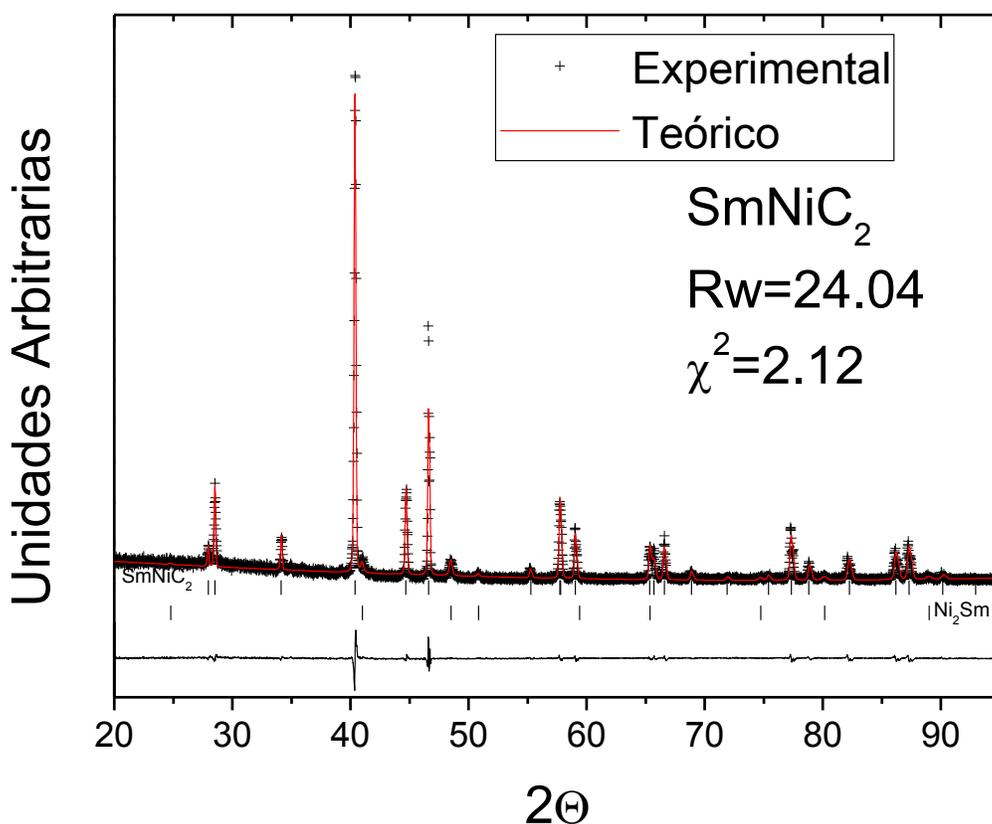


Figura 3.4 Patrón de difracción teórico (rojo) y experimental (negro) de SmNiC₂, así como la diferencia entre ellos. Entre los patrones y la diferencia se muestra la localización de las reflexiones para SmNiC₂ y Ni₂Sm.

Tabla 3. Resultados obtenidos de los refinamientos estructurales por el método de Rietveld para los compuestos $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$.

X	0	0.01	0.03	0.05	0.075	0.1	0.15	0.2
a	3.7013(1)	3.7009(2)	3.7001(2)	3.6980(1)	3.6977(2)	3.6975(2)	3.6940(1)	3.6960(1)
b	4.5202(1)	4.5234(2)	4.5272(2)	4.5281(1)	4.5328(2)	4.5343(2)	4.5414(2)	4.5437(1)
c	6.0911(3)	6.0910(2)	6.0905(3)	6.0913(2)	6.0939(3)	6.0958(3)	6.0962(3)	6.1003(2)
% de fases								
SmNiC ₂	94.73	94.69	92.85	94.54	88.76	95.18	95.47	97.54
Ni ₂ Sm	5.26	5.13	7.14	5.45	11.23	4.68	4.52	2.45
NiSm	----	0.17	----	----	----	0.12	----	----
Posiciones atómicas								
Ni(z)	0.615	0.615	0.6150(8)	0.614(2)	0.613(1)	0.612(1)	0.611(1)	0.611(1)
C(y)	0.155	0.123(4)	0.120(6)	0.118(6)	0.12(1)	0.113(9)	0.124(3)	0.103(5)
C(z)	0.3	0.307(7)	0.301(4)	0.30(1)	0.30(1)	0.312(5)	0.30(1)	0.31(1)
R_w	24.04	26.39	18.51	25.73	21.49	22.26	18.92	21.37
χ²	2.12	2.13	1.87	2.49	1.95	2.03	1.96	1.69

Los resultados del análisis de Rietveld muestran que los parámetros de red b y c tienden a aumentar, lo que implica un aumento en el volumen de la celda unitaria, lo cual es de esperar de la sustitución de átomos de carbono (radio efectivo de 0.77 Å) por átomos de mayor tamaño (radio efectivo de boro 0.80 Å). Sin embargo, el parámetro a tiende a disminuir, lo cual fue algo inesperado (figura 3.5). Las Figura 3.6 y 3.7 muestran los cambios en la longitud para los 3 parámetros donde se observa que el que experimenta mayor cambio es el parámetro b .

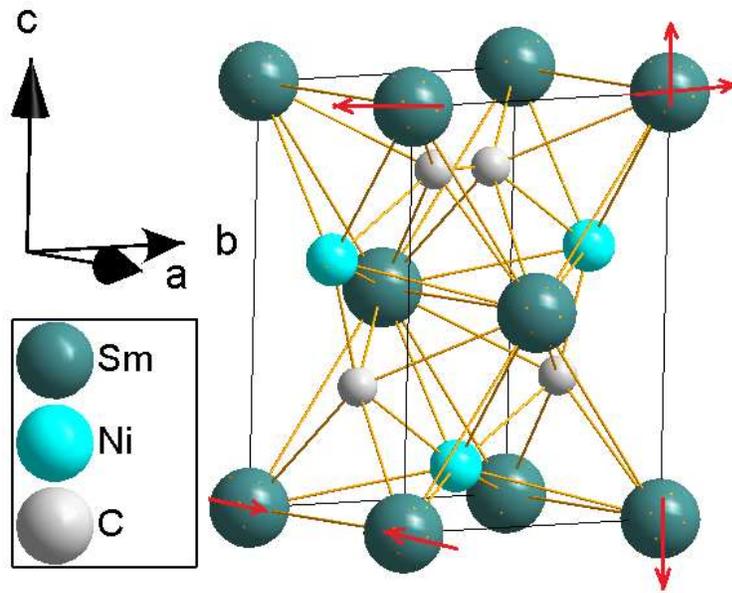


Figura 3.5 Celda unitaria del compuesto $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$, donde las flechas en rojo indican el comportamiento de los ejes cristalográficos conforme se aumenta el contenido de boro

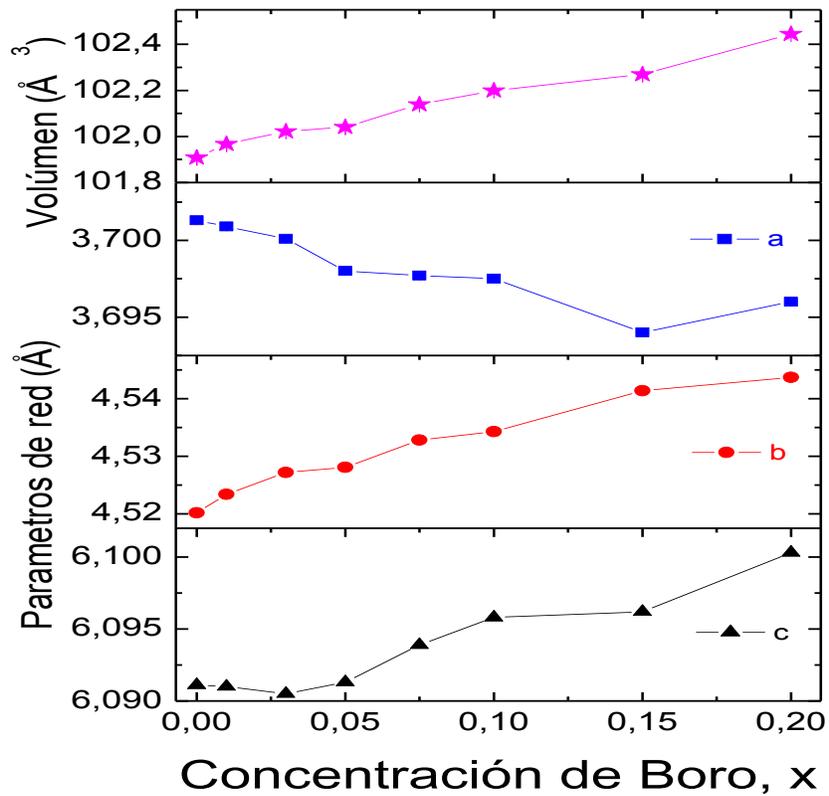


Figura 3.6 Variación de los parámetros de red y el volumen de la celda unitaria conforme varía la concentración de boro (x) en el sistema $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$.

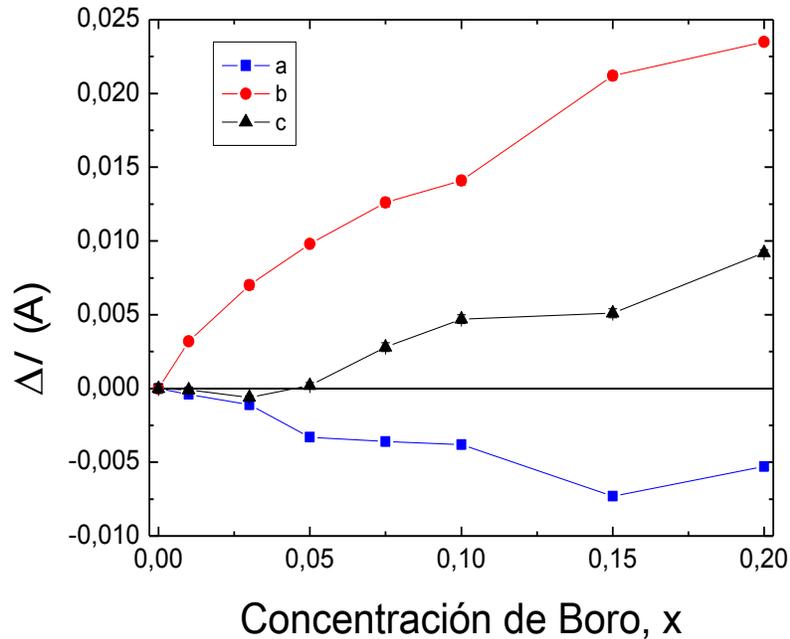


Figura 3.7 Variación de los parámetros de red respecto al valor original en $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$.

De la tabla 3 podemos observar que el átomo de níquel se desplaza ligeramente hacia abajo en la coordenada “z”, con un comportamiento gradual, y un error asociado muy pequeño. Entre las concentraciones $x = 0.00$ y $x = 0.01$, el átomo de carbono se mueve de su posición original, se observa un cambio en la coordenada “y” de alrededor de un 33%. Para concentraciones mayores al 0.01 no hay cambios apreciables. En la coordenada “z” del carbono se carece de una tendencia, la posición aumenta y disminuye constantemente, sin embargo, considerando la barra de error, podemos observar que la mayoría de los resultados coincide en el punto original 0.3 (la excepción es con $x=0.1$) por lo que podríamos sugerir que no hay cambios apreciables de la posición original. (Figuras 3.8 y 3.9).

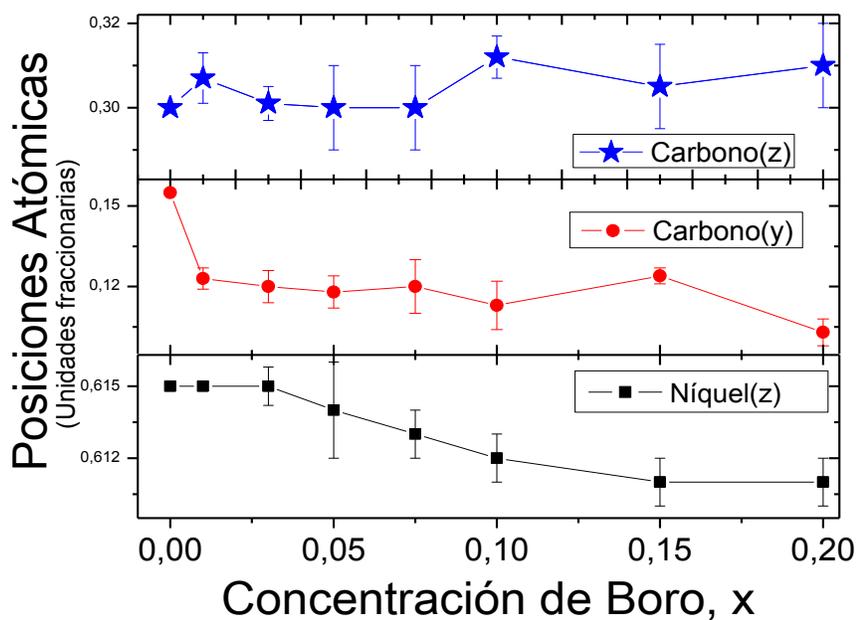


Figura 3.8 variaciones de las posiciones atómicas para los compuestos $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$, representados mediante la división de la posición del átomo dentro de la celda unitaria entre los parámetros de red a , b y c .

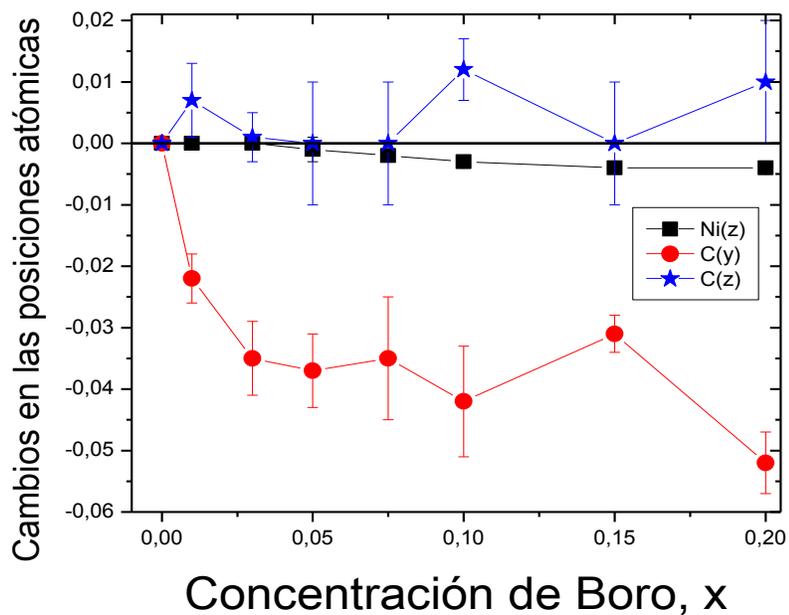


Figura 3.9 variaciones de las posiciones atómicas respecto a la posición original para los compuestos $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$.

De los cambios en las posiciones atómicas podemos observar que la tendencia de los carbonos es a acercarse entre sí, la separación entre ellos pasa de 1.403 Å ($x = 0.00$) a 0.936 Å ($x = 0.20$), además tienden a acercarse a los átomos de níquel donde la distancia Ni-C pasa de 2.044 Å a 1.894 Å (figura 3.10). Si comparamos la separación entre los carbonos con su radio efectivo (0.77 Å) entonces, originalmente los átomos apenas y tienen contacto entre sí, pero a medida que se acercan debe de existir una clara interacción entre las nubes electrónicas de los átomos. Del mismo modo, si comparamos la distancia Ni-C con sus radios efectivos (radio efectivo del níquel 1.1 Å) entonces, conforme se aumenta el contenido de boro en el material, debe de existir una interacción entre las nubes electrónicas de los dos átomos. Este traslape de los orbitales electrónicos de los átomos probablemente cause alteraciones en la densidad de estados al nivel de Fermi, así como alteraciones en el acoplamiento electrón-fonón, dos parámetros de suma importancia para la formación de la ODC como se verá posteriormente en el texto.

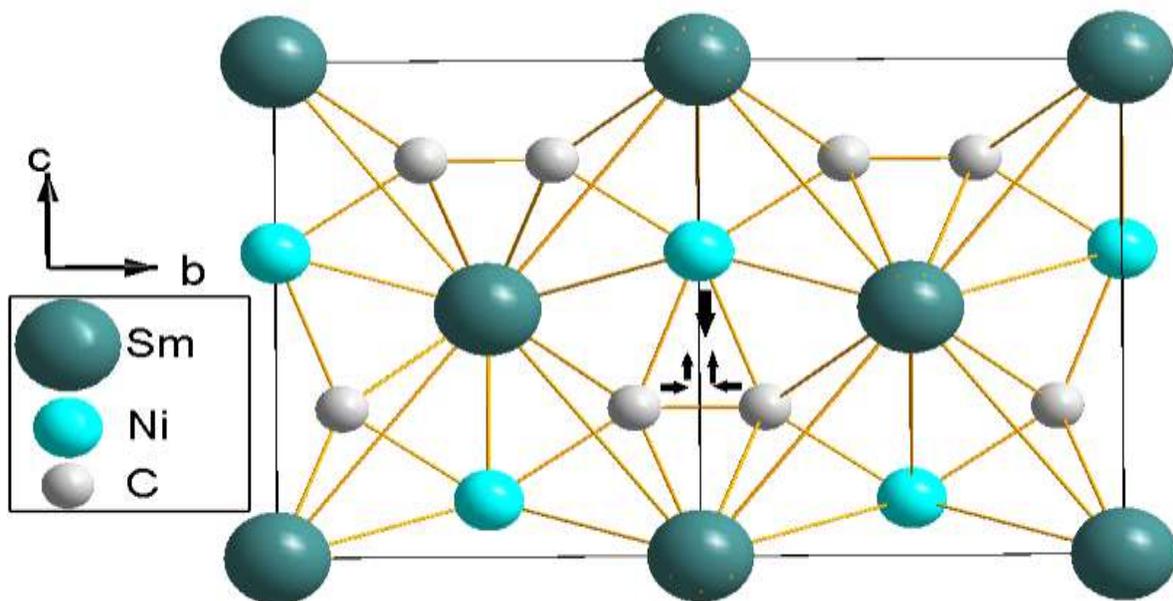


Figura 3.10 Dos celdas del compuesto $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$ vistas a lo largo del eje cristalográfico a , donde podemos observar el comportamiento de los átomos conforme se aumenta el contenido de boro.

Otro aspecto que hay que resaltar respecto a las posiciones atómicas, es que los átomos de carbono tienden a colocarse justo debajo del átomo de níquel (figura 3.10), como ya se mencionó anteriormente la ODC del material está asociada al níquel a lo largo del eje a , y para que ésta exista se debe tener un reacomodo de los átomos, sin embargo, si un tercer átomo logra afectar esa linealidad necesaria (característica de los metales unidimensionales) es probable que la ODC se vea afectada severamente hasta el punto en que esa nueva configuración ya no corresponda a la mínima energía por lo que la ODC desaparecería por completo.

3.2 Medidas eléctricas

Las medidas de resistencia contra temperatura, para las muestras con diferentes concentraciones de boro, normalizadas a 300 K, se muestran en la figura 3.11. En la gráfica se pueden observar varios fenómenos importantes: primeramente se observa una disminución lineal de resistencia conforme disminuye la temperatura, sin embargo, por debajo de los 150 K observamos que tres de las muestras ($x=0$, $x=0.01$ y $x=0.03$) presentan un aumento en la resistencia, fenómeno que ya ha sido reportado para SmNiC_2 [18, 19], y que se ha asociado a la formación de una onda de densidad de carga. Es importante señalar aquí que el aumento se da a diferentes temperaturas.

Adicionalmente, en esta figura se puede observar que dos de las muestras ($x=0.05$ y $x=0.075$) presentan una clara alteración en su comportamiento lineal por debajo de los 100 K, lo que sugiere que a estas concentraciones aún se tienen remanentes de la ODC, pero no con la suficiente intensidad como para generar el característico aumento de la resistencia, pero sí la suficiente como para generar cambios en la pendiente de la curva, alterando así el comportamiento característico de los metales.

El comportamiento de la resistencia en función de la temperatura de las muestras, con las cinco concentraciones mencionadas, se presenta en la

figura 3.12, en un intervalo de temperatura en donde se aprecian claramente los cambios en resistencia.

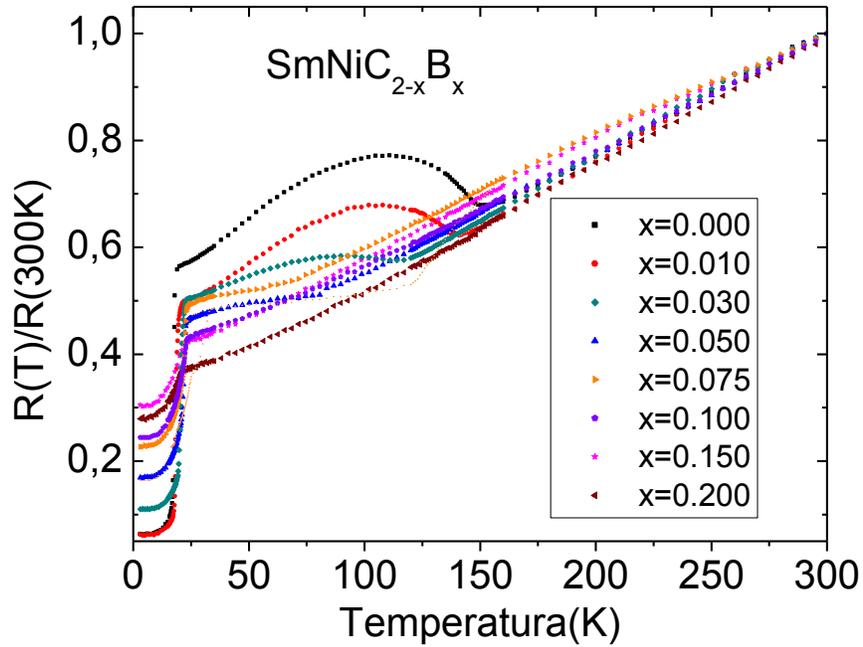


Figura 3.11. Gráfica de resistencia contra temperatura normalizada a 300 K para los compuestos $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$.

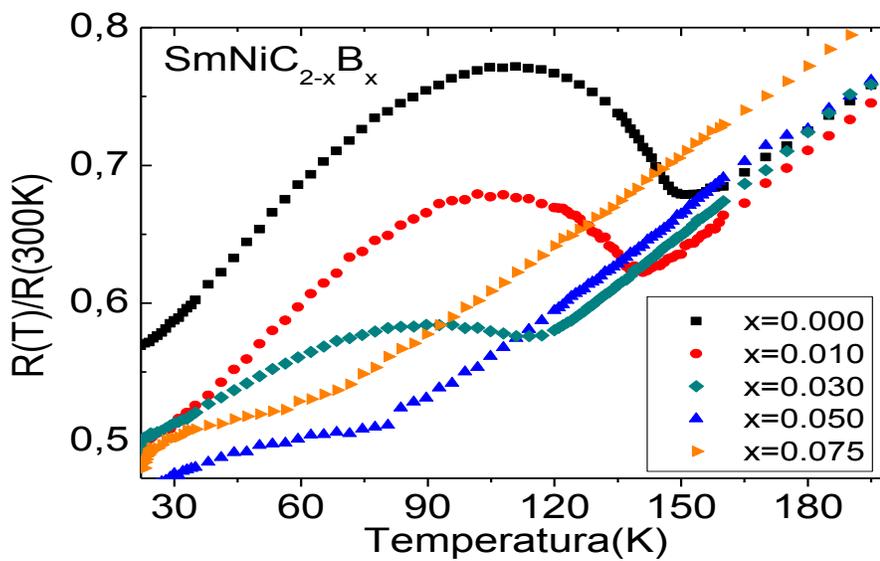


Figura 3.12. Gráfica de resistencia contra temperatura para los compuestos $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$, donde se observan variaciones debido a la ODC.

Para $x > 0.075$ ya no se observa este comportamiento, y todas las medidas tienen una disminución lineal de la resistencia conforme disminuye la temperatura en el intervalo de 300 K a 25 K; por debajo de los 25 K se observa una disminución abrupta de la resistencia, similar a lo ya reportado [18, 19], lo cual es atribuido a la formación de un orden de tipo ferromagnético en el material. Todas las muestras presentan este orden, pero un análisis detallado nos revela que la temperatura a la transición ferromagnética cambia con la concentración de boro (figura 3.13).

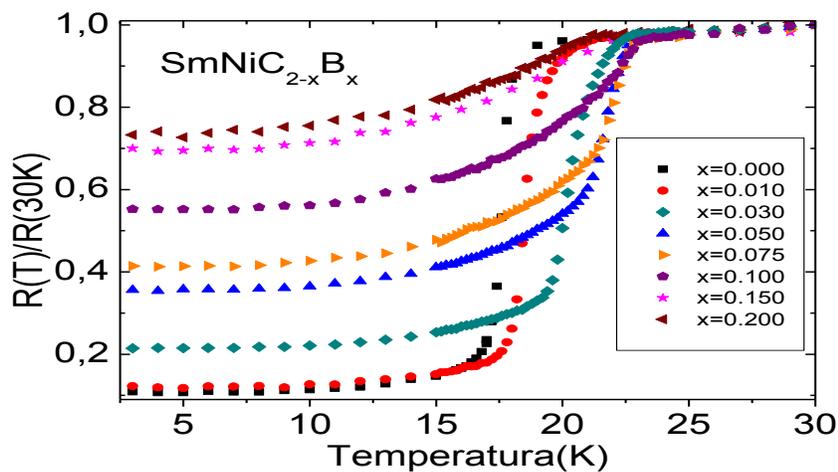


Figura 3.13. Medida de resistencia contra temperatura normalizada a 30 K para los compuestos del sistema $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$.

Es importante recalcar que la linealidad de la resistencia eléctrica se ha observado en superconductores de alta temperatura [72], pnictógenos [73-75] y materiales que se han reportado con una intensa interacción electrón-electrón [76, 77]. Este comportamiento puede ser producto de un estado tipo líquido particular de Fermi [77] lo cual usualmente se asocia con un punto crítico cuántico [67, 68, 73, 79].

Se sabe que la interacción electrón-fonón produce un comportamiento lineal en la resistividad a temperaturas entre la temperatura de Debye y la temperatura de Fermi [79]. La temperatura de Debye reportada para SmNiC_2 es de 275 K [29], sin embargo el comportamiento lineal en la resistencia se mantiene hasta la temperatura de transición magnética, muy por debajo de

donde la dispersión electrón-fonón produce un comportamiento lineal en la resistividad, lo que sugiere que el comportamiento electrónico del material puede ser debido a un líquido particular de Fermi, y que el sistema podría estar cerca de un punto crítico cuántico.

La linealidad de la resistencia en el SmNiC_2 tiene más de diez años de haber sido reportada [19], pero ésta se veía afectada por la formación de la ODC, por lo que se asumía como un comportamiento típico de los metales producido por la interacción electrón-fonón y no se pensaba en un comportamiento diferente al del líquido de Fermi para este material. En años recientes se mostró que la resistividad, en la región ferromagnética, no tiene la dependencia cuadrática en la temperatura predicha por la teoría del líquido de Fermi [25] y posteriormente se planteó la posibilidad de la existencia de un punto crítico cuántico en el material [27]. En el estudio presente, con la supresión gradual de la ODC, al substituir el C con B, es posible observar un comportamiento lineal en la temperatura muy por debajo de la temperatura de Debye, por lo que se tienen diversos argumentos para pensar que el comportamiento del material es el de un líquido particular de Fermi, lo cual nunca había sido propuesto en la literatura.

Como se mencionó anteriormente, en un líquido particular de Fermi $R(T)$ es proporcional a T^α . Para confirmar si la resistencia sigue una ley de potencia respecto a la temperatura se realizaron ajustes por mínimos cuadrados utilizando la ecuación (31), como el ajuste se realiza en $R(T)/R(300\text{ K})$, y no en medidas de resistividad, los parámetros ρ_0 y A no se pueden considerar intrínsecos del material, sin embargo la linealidad sigue siendo un factor medible el cual está determinado por α . El ajuste realizado en el compuesto con $x = 0.00$ se muestra en la figura 3.14, el resto se presentan en el apéndice B. Los valores de α obtenidos de las curvas de $R(T)$ con diferentes concentraciones de B se muestran en la tabla 4.

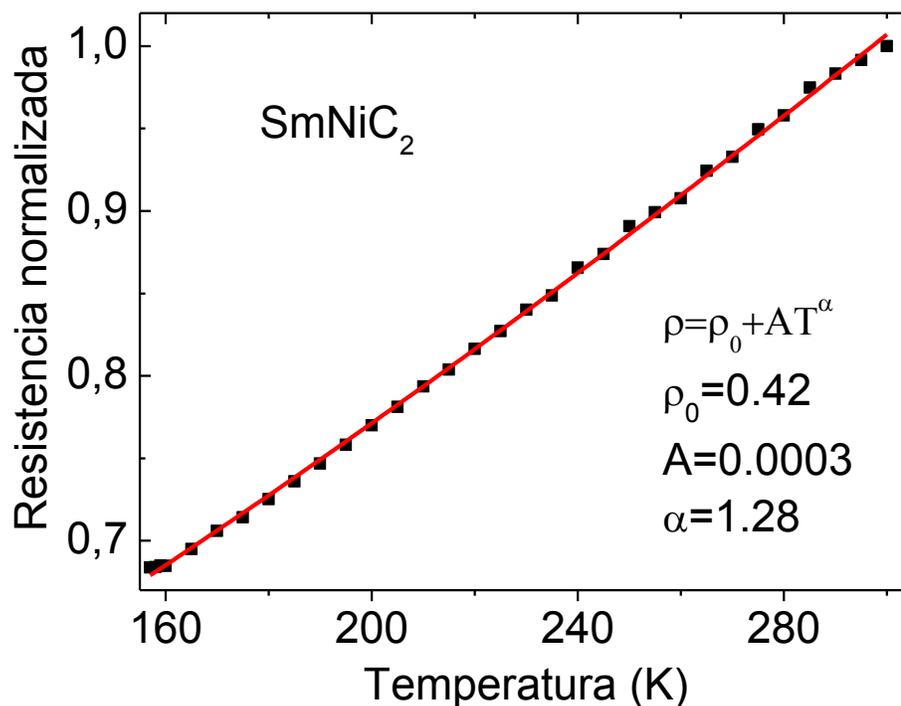


Figura 3.14. Medida de resistencia eléctrica de SmNiC₂ donde la línea roja representa el ajuste realizado mediante la ecuación $\rho = \rho_0 + AT^\alpha$.

Tabla 4. Valores de α para los compuestos SmNiC_{2-x}B_x obtenidos mediante la ecuación $\rho = \rho_0 + AT^\alpha$

x	α
0.000	1.28(5)
0.010	0.88(2)
0.030	0.70(3)
0.050	0.95(1)
0.075	0.74(1)
0.100	1.145(4)
0.150	0.94(1)
0.200	1.060(4)

De la tabla 4 se puede observar que los valores de α están cerca de la unidad, además no se observa una relación aparente con el contenido de boro, en promedio se tiene un valor de $\bar{\alpha} = 0.96 \pm 0.32$. Se puede concluir que los

valores de α cercanos a la unidad se pueden considerar una evidencia de que el comportamiento electrónico en el $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$ es el de un líquido particular de Fermi.

Con respecto a la resistencia en la fase ferromagnética podemos utilizar la ecuación (17) para obtener una idea del comportamiento de la brecha energética en el material, sin embargo, ya que estamos asumiendo que el material es un líquido particular de Fermi, la resistencia no posee una dependencia cuadrática con la temperatura por lo que el término ΔT^2 es desechado en el ajuste, el cual se realiza por mínimos cuadrados en un intervalo de temperatura de 3 a 16 K. La figura 3.15 muestra el ajuste realizado en la curva $R(T)/R(30\text{ K})$ del compuesto con $x = 0.00$, el resto de los ajustes se presentan en el apéndice C. Al igual que en el ajuste anterior al realizarse en $R(T)/R(30\text{ K})$, en lugar de medidas de resistividad, los parámetros ρ_0 y C_m son sólo parámetros de ajuste sin interpretación física, pero Δ sí mantiene su significado, por lo que los resultados obtenidos para la brecha a diferentes concentraciones de B se muestran en la tabla 5.

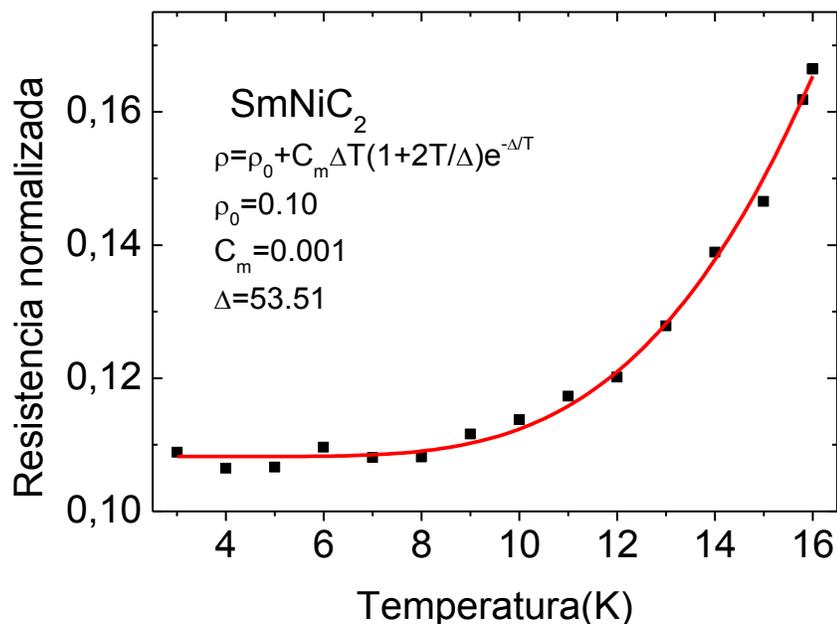


Figura 3.15. Medida de resistencia eléctrica de SmNiC_2 donde la línea roja representa el ajuste realizado mediante la ecuación $\rho = \rho_0 + C_m \Delta T \left(1 + 2 \frac{T}{\Delta}\right) e^{-\Delta/T}$.

Tabla 5. valores de Δ para los compuestos $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$ obtenidos mediante la ecuación $\rho = \rho_0 + C_m \Delta T \left(1 + 2 \frac{T}{\Delta}\right) e^{-\Delta/T}$. Los números entre paréntesis es la desviación estándar.

x	$\Delta(\text{K})$	$\Delta(\text{meV})$
0.000	53(3)	4.5(2)
0.010	37(5)	3.1(4)
0.030	42(1)	3.61(8)
0.050	35(2)	3.0(1)
0.075	34(3)	2.9(2)
0.100	39(3)	3.3(2)
0.150	28(4)	2.4(3)
0.200	18(4)	1.5(3)

Los valores obtenidos de la brecha tienen la tendencia general de disminuir conforme se aumenta el contenido de boro en el compuesto. En la figura 3.16 se presenta la dependencia de la brecha como función del contenido nominal de B.

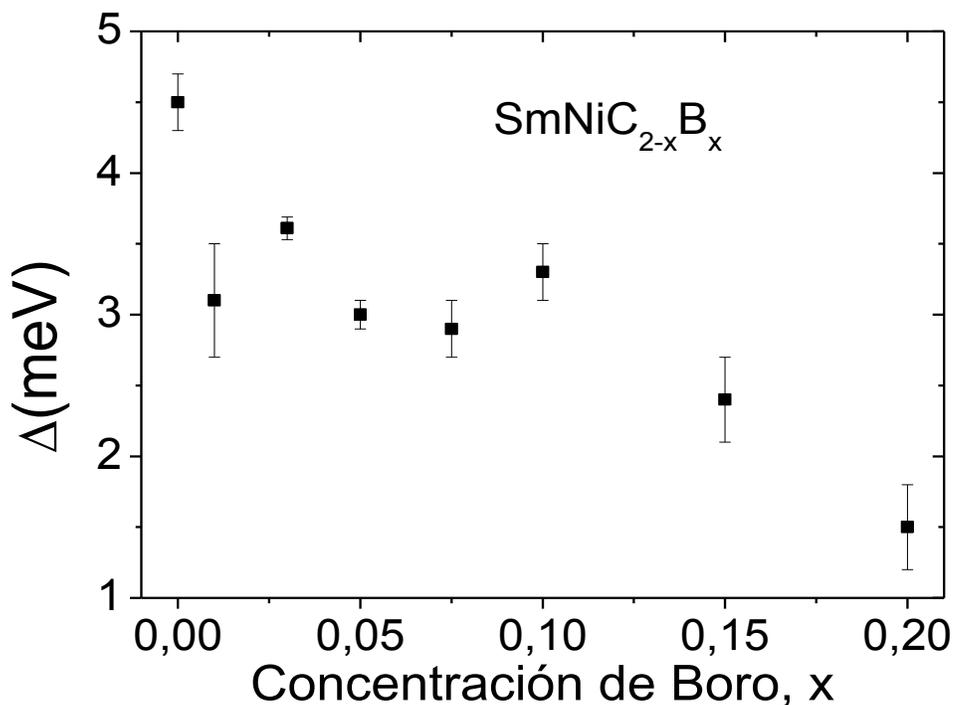


Figura 3.16. Valores de la brecha energética (Δ) para $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$.

Dado que la brecha está relacionada con la energía de anisotropía magnética [55], una disminución en la brecha implica una disminución en la energía de anisotropía, lo que significa que la energía necesaria para mover a los espines del eje de preferencia o “dirección de fácil magnetización” (DFM) a la “dirección de difícil magnetización” (DDM) se reduce, esta anisotropía magnetocristalina usualmente se relaciona con cambios estructurales que causan los cambios en la interacción espín-órbita (órbita del electrón que se une con el campo eléctrico cristalino).

Para el compuesto SmNiC_2 la DFM es el eje cristalográfico a y la DDM son los ejes b y c [10], de los valores de la tabla 5, podemos observar que la energía necesaria para mover la orientación de los espines del eje cristalográfico a hacia otro eje se reduce a un tercio de su valor original. En el material es probable que el traslape de los orbitales electrónicos cause alteraciones en el campo eléctrico cristalino, lo que llevaría a cambios en el acoplamiento espín-órbita produciendo la reducción de la anisotropía magnetocristalina.

Los trabajos realizados con alta presión muestran una brecha energética cercana a 50 K, la cual se reduce a cerca de 40 K con presiones entre dos y tres GPa; finalmente se obtiene un valor cercano a los 20 K con una presión de 3.6 GPa [27]. Los valores de la brecha energética obtenidos con la sustitución del carbono por boro son del mismo orden que los obtenidos en los experimentos de alta presión, mostrándose en ambos casos una reducción de cerca de 30 K pero con procesos diferentes. Es probable que la presión externa genere un traslape de los orbitales electrónicos, como la propuesta en este trabajo, basándonos en la reducción de las distancias C-C y C-Ni.

3.3 Medidas magnéticas

Las gráficas de susceptibilidad magnética contra temperatura, en el modo de medida FC y ZFC se muestran en las figuras 3.17 y 3.18 respectivamente. En la medida FC podemos observar un aumento abrupto de la susceptibilidad

alrededor de los 20 K, lo cual es atribuido al ordenamiento magnético del material [10], sin embargo, a temperaturas cercanas a T_{ODC} no se observa ninguna anomalía en la medida, lo que significa que la formación de la onda de densidad de carga no está acompañado de alteraciones magnéticas en el material. Como ya se mencionó anteriormente en ZFC la medida se realiza conforme se calienta la muestra, así que los primeros datos colectados son a 2 K donde se tiene una susceptibilidad magnética cercana a cero, ya que la muestra llegó a esta temperatura sin un campo aplicado, por lo que el momento magnético de cada dominio está orientado en direcciones aleatorias. Conforme la muestra se calienta (con el campo aplicado) podemos observar un máximo en la medida alrededor de los 20 K, debido a que la energía térmica produce variaciones en la orientación de los momentos asociados a los dominios, facilitando que los momentos magnéticos, con ángulos pequeños en relación al campo aplicado, se orienten con este. A temperaturas mayores la energía térmica es tan grande que genera desorden en los momentos magnéticos y ya no es posible orientarlos en ninguna dirección particular, lo que nos da como resultados una $\chi \rightarrow 0$.

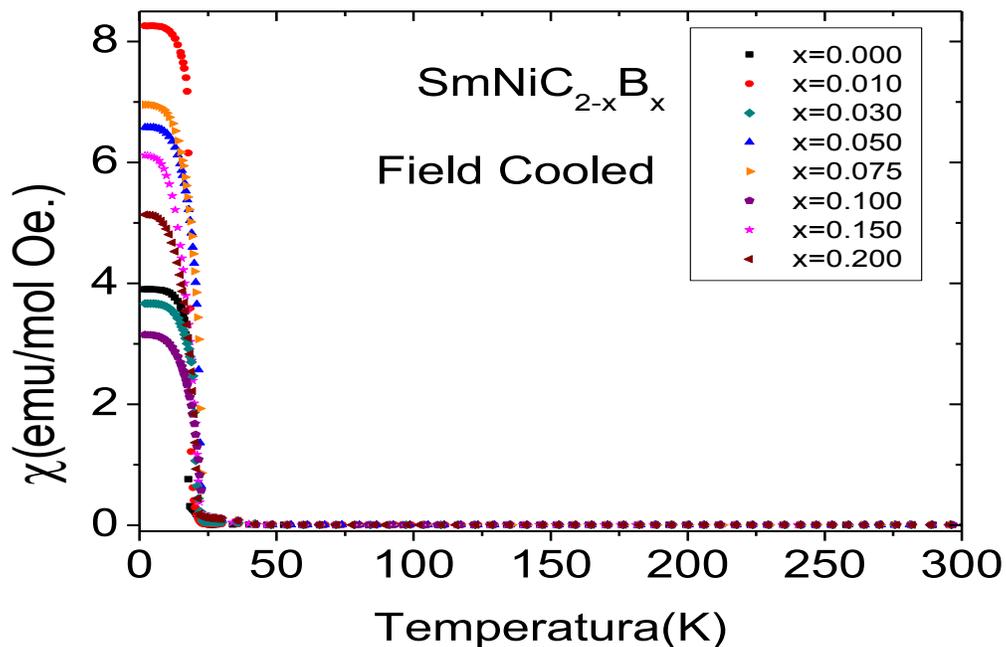


Figura 3.17. Gráfica de susceptibilidad magnética contra temperatura para los compuestos $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$.

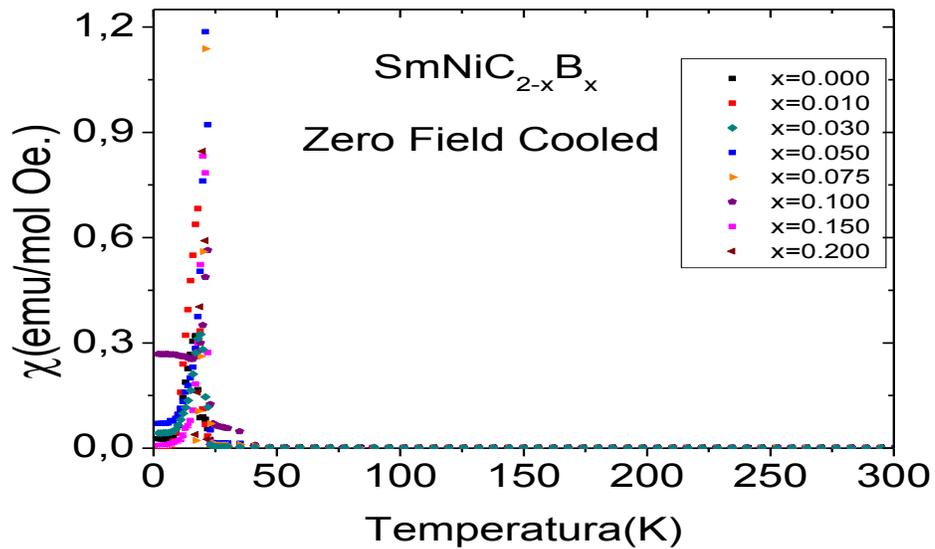


Figura 3.18. Gráfica de susceptibilidad magnética contra temperatura para los compuestos $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$.

La figura 3.19 muestra la susceptibilidad magnética en la fase ferromagnética donde se puede observar que el aumento en la magnetización no ocurre a la misma temperatura, la temperatura de transición se presenta a valores mayores de temperatura, conforme se aumenta la concentración de boro de 0 a 0.1, para después disminuir de 0.15 a 0.2. Es importante recalcar que la muestra correspondiente a $x = 0.00$ presenta una anomalía en la susceptibilidad magnética antes de entrar a la fase ferromagnética, esta anomalía se da cerca de los 25 K y ha sido reportada previamente como una posible transición magnética debida a la impureza de Ni_2Sm [10, 22] (figura 3.20).

Otro dato importante de las medidas es que el aumento en la susceptibilidad al entrar en la fase ferromagnética ocurre de manera abrupta para $x = 0.00$ y $x = 0.01$, pero para el resto de las muestras el comportamiento es cada vez más suave (figura 3.21), fenómeno similar al que se observa en la caída de resistencia en la figura 3.13.

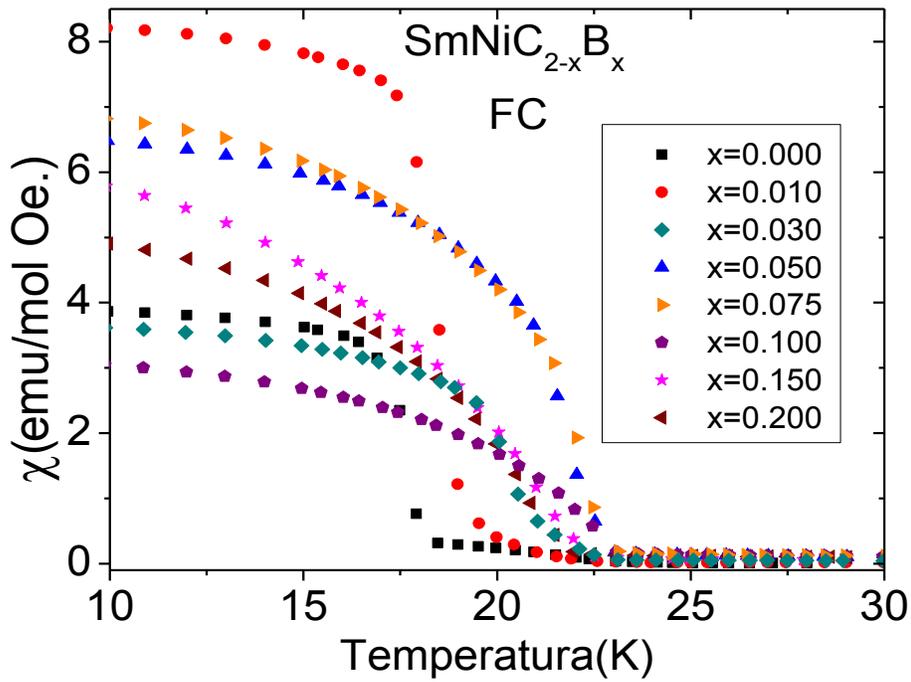


Figura 3.19. Gráfica de susceptibilidad magnética contra temperatura para los compuestos SmNiC_{2-x}B_x.

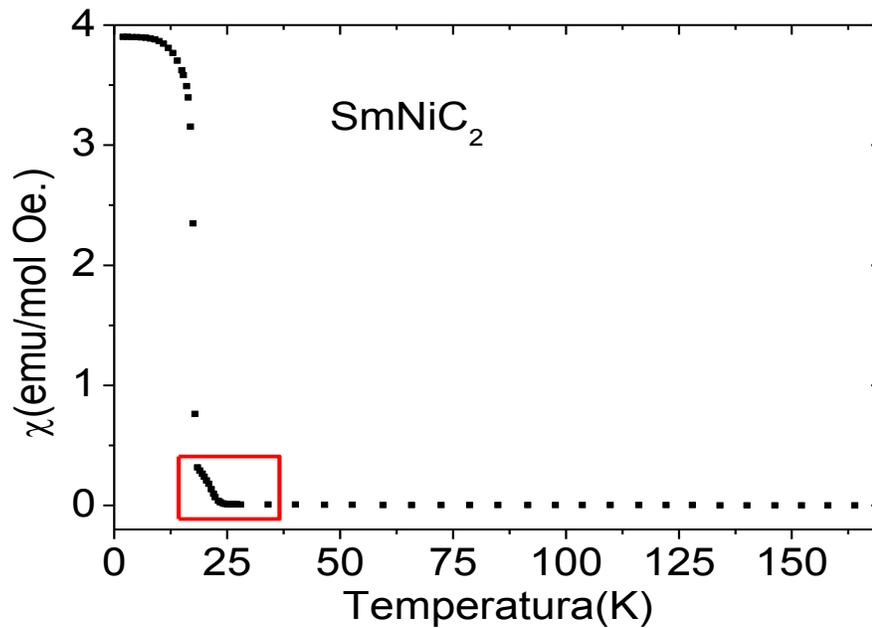


Figura 3.20. Gráfica de susceptibilidad magnética contra temperatura para el compuesto SmNiC₂, donde se observa una anomalía cerca de los 25 K.

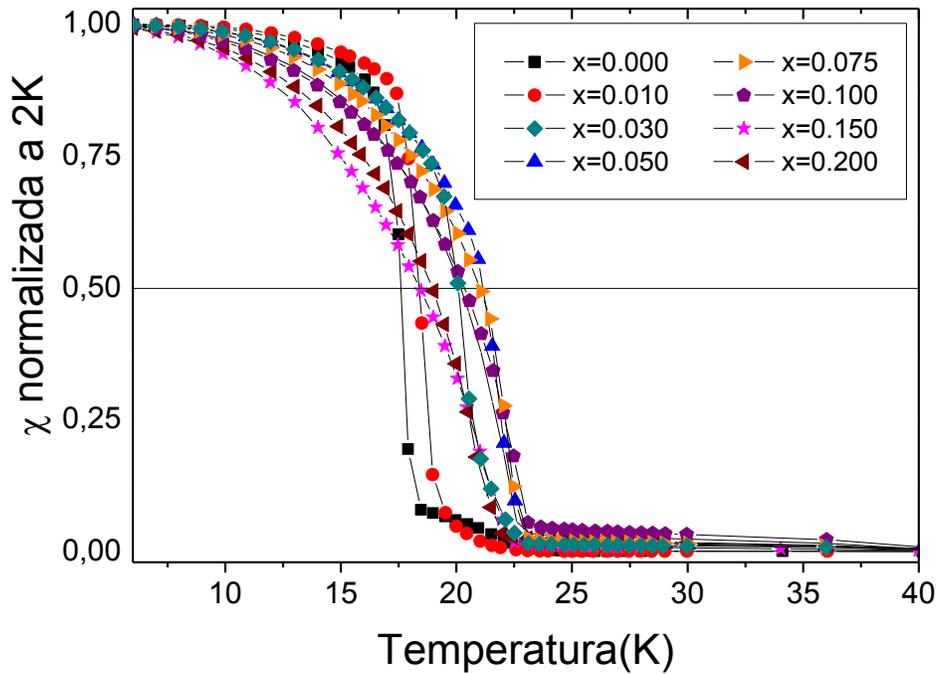


Figura 3.21 Gráfica de susceptibilidad magnética contra temperatura normalizada a 2K para los compuestos $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$. Las líneas son una guía para el ojo.

La figura 3.22 muestra el inverso de la susceptibilidad magnética, donde se observa que no sigue un comportamiento lineal como se esperaría si cumpliera con la ley de Curie-Weiss, lo cual fue atribuido a la excitación térmica que ocurre en los compuestos del Sm, donde el estado base triplete de J pasa de $\frac{7}{2}$ al estado excitado $\frac{5}{2}$ [10].

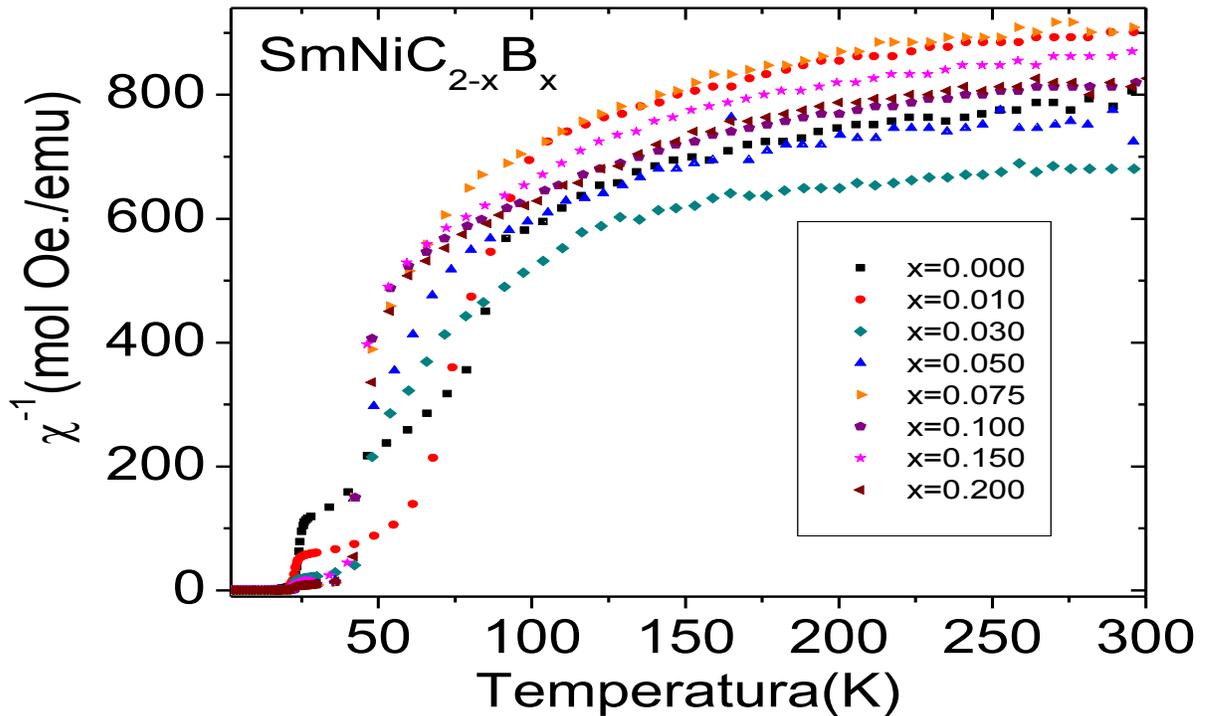


Figura 3.22. Gráfica del inverso de la susceptibilidad magnética contra temperatura para los compuestos $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$.

3.4 Comparación de medidas eléctricas y magnéticas

De las medidas eléctricas y magnéticas se puede obtener la temperatura de transición magnética del material, pero sólo de la medida de resistencia se puede obtener la temperatura donde aparece la ODC. En este trabajo se obtienen dichas temperaturas por medio de ajustes lineales a temperaturas mayores y menores del punto en el que cambia la medida, como se muestra en las figuras 3.23 y 3.24. La temperatura de transición al estado ferromagnético se determina como la temperatura asociada al punto de intersección de las dos líneas rectas. El mismo método se emplea para determinar la temperatura a la que la ODC aparece.

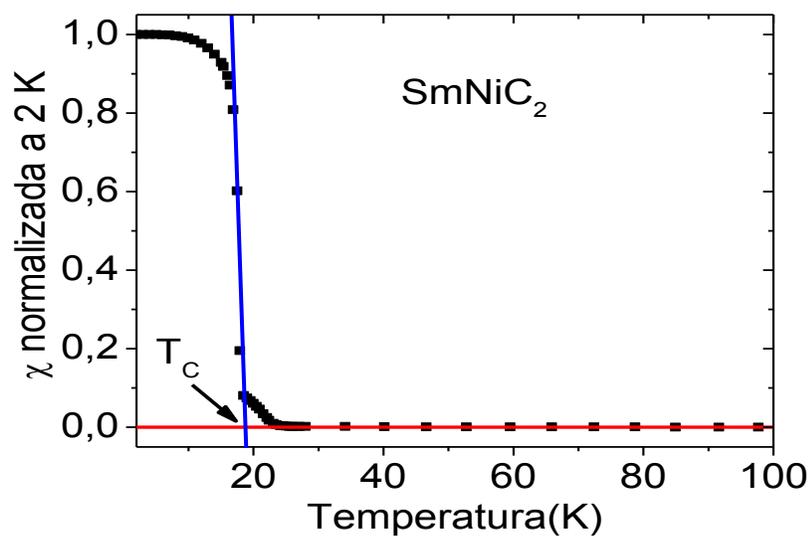


Figura 3.23. Susceptibilidad magnética contra temperatura normalizada a 2 K para el compuesto SmNiC_2 . La línea azul muestra el ajuste lineal realizado al presentarse la transición ferromagnética, la línea roja representa el ajuste lineal realizado antes de presentarse la transición ferromagnética.

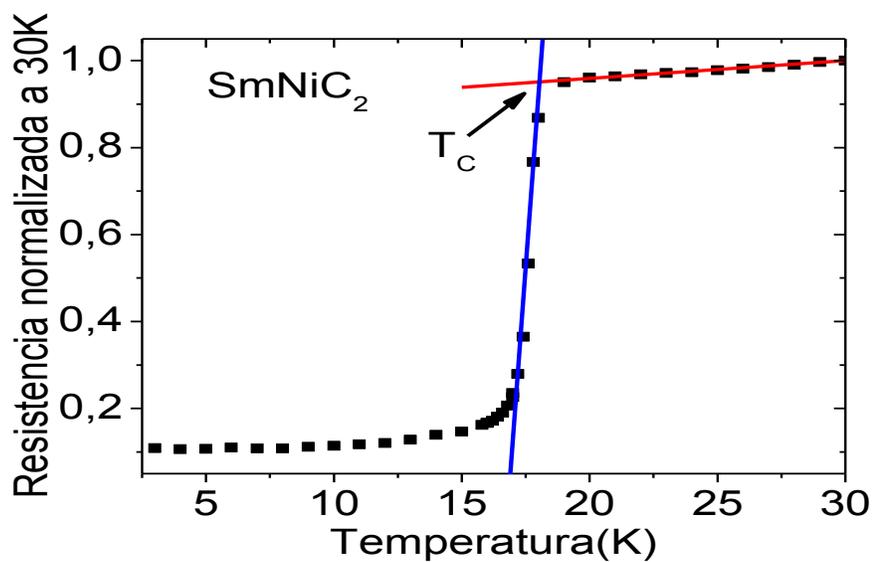


Figura 3.24. Resistencia contra temperatura normalizada a 30 K para el compuesto SmNiC_2 . La línea azul muestra el ajuste lineal realizado al presentarse la transición ferromagnética, la línea roja representa el ajuste lineal realizado antes de presentarse la transición ferromagnética.

Los ajustes obtenidos son lineales y las temperaturas de transición obtenidas por estos ajustes se muestran en la tabla 6 para las medidas magnéticas y en las tablas 7 y 8 para las medidas eléctricas.

Tabla 6. T_c obtenidas por las medidas magnéticas de los compuestos $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$.

X	T_c (K)
0.000	18.7(1)
0.010	19.4(2)
0.030	22.0(2)
0.050	23.0(2)
0.075	23.2(1)
0.100	23.3(1)
0.150	22.3(1)
0.200	21.4(2)

Tabla 7. T_c obtenidas por las medidas eléctricas de los compuestos $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$.

X	T_c (K)
0.000	18.0(4)
0.010	19.39(9)
0.030	21.63(8)
0.050	22.22(9)
0.075	22.72(5)
0.100	23.12(6)
0.150	22.3(3)
0.200	21.82(9)

Tabla 8. T_{0DC} obtenidas por las medidas eléctricas de los compuestos $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$.

X	T_{0DC} (K)
0.000	150.3(3)
0.010	140.0(5)
0.030	117(1)
0.050	81.9(8)
0.075	65(1)

De los valores en las tablas 6 y 7 podemos observar que la temperatura de transición magnética aumenta ligeramente con el contenido de boro pasando de un valor aproximado de 18 K ($x = 0.000$) a 23 K ($x = 0.100$), para luego disminuir nuevamente, lo que se observa como un pequeño domo en T_C . Además se observa que las temperaturas obtenidas de la medida magnética son ligeramente mayores que las obtenidas de la medida eléctrica. Esta diferencia puede ser debida a la gran sensibilidad y respuesta rápida que tiene el aparato de medición magnética, ya que la medida eléctrica requiere un camino de percolación mínimo para que se observe la disminución en resistencia debido al acoplamiento magnético, lo que ocurre a una temperatura un poco menor (figura 3.25).

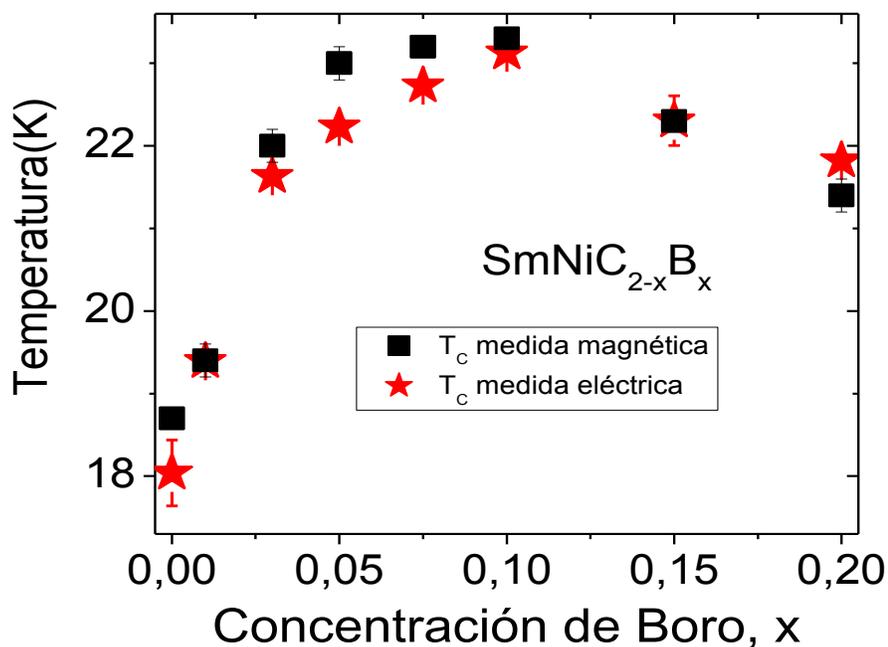


Figura 3.25 comparación de las temperaturas de transición magnética obtenidas de las medidas eléctricas y magnéticas para los compuestos $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$.

Es sabido que una presión externa aplicada a un material disminuye el volumen de la celda, también el incremento en la presión pueden generar un aumento en la energía del sistema (similar a lo que sucedería con un aumento en la temperatura), lo que puede provocar cambios en las

propiedades físicas de los sólidos, usualmente, el aumento en la presión dificulta la formación de un orden magnético, dando como resultado una menor temperatura de transición magnética. Para este material, el aumento de presión favorece la formación de la ODC mientras disminuye la temperatura de transición magnética [27], por lo que los resultados obtenidos en este trabajo (disminución de la ODC y aumento de la T_C), resultado de una presión negativa (aumento del volumen de la celda), están en concordancia.

Para este material, al momento de realizar la sustitución de átomos de carbono por boro, se tiene un aumento en el volumen de la celda unitaria. Los estudios realizados en la familia $RNiC_2$ muestran una disminución del volumen de la celda unitaria al sustituir la tierra rara por un lantánido de mayor número atómico gracias a la contracción lantánida (contracción progresiva del tamaño de los átomos y de sus iones en estado III, conforme se incrementa el número atómico), además se observa como la densidad de estados al nivel de Fermi aumenta conforme R se sustituye de Nb a Sm a Gd [20]. Por otra parte, se tienen medidas donde la T_{ODC} aumenta con la sustitución de la tierra rara para la misma familia $RNiC_2$, tomando un valor de 98 K para Pr y terminando en un valor de 350 K para Er [50].

Desde el punto de vista de la teoría del campo medio la T_{ODC} se puede expresar como

$$T_{ODC} = 2.28 \frac{E_F}{k_B} e^{-\frac{1}{gN(E_F)}} \quad (33)$$

dónde k_B es la constante de Boltzmann, E_F es la energía de Fermi, $N(E_F)$ es la densidad de estados al nivel de Fermi y g está relacionada a la constante de acoplamiento electrón-fonón [80, 81], por lo que si g , $N(E_F)$ o ambos aumentan entonces la T_{ODC} también aumentaría.

Si observamos la densidad de estados para $SmNiC_2$ (figura 3.26) podemos observar que la mayor contribución al nivel de Fermi la tiene el Sm, mientras que el carbono tiene la menor contribución, por lo que se puede suponer que

los cambios en la $N(E_F)$ debido a la sustitución de C por B serían pequeños, comparados con los cambios producidos por la sustitución de la tierra rara.

No hay que olvidar que debido al reacomodo de los átomos se tiene una mayor interacción electrónica entre los C y el Ni, lo que se podría reflejar en una modificación en la $N(E_F)$. Por otra parte, debido a la diferencia entre masas de los átomos de C y B, así como alteración en la separación de los átomos, los modos fonónicos también se verían afectados, lo cual afectaría también al acoplamiento electrón-fonón. Es muy probable que tanto $N(E_F)$ como g estén disminuyendo, como resultado de la sustitución parcial, dando como resultado la disminución de la T_{ODC} , hasta el punto de no poder identificar ninguna anomalía en la medida de resistencia eléctrica atribuida a la ODC ($x \geq 0.10$).

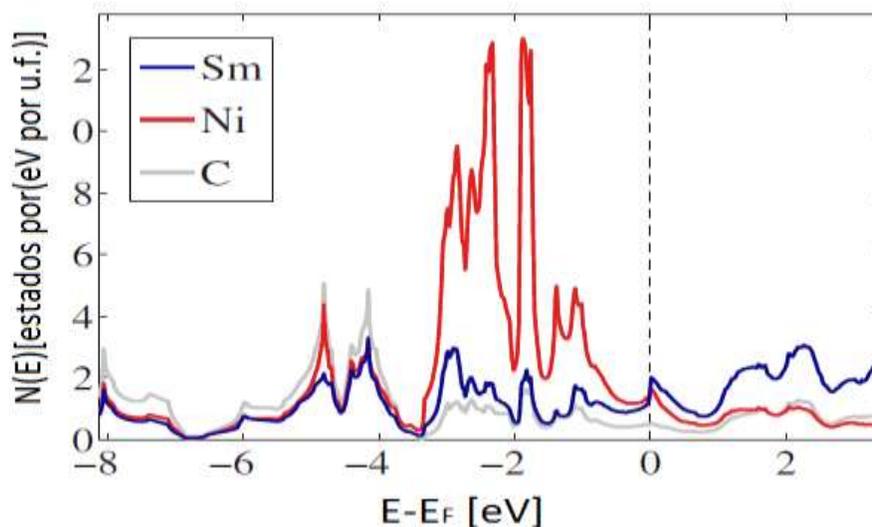


Figura 3.26. Densidad de estados (eV/fórmula) para SmNiC_2 , la línea punteada representa el nivel de Fermi [20].

Respecto al orden magnético hay dos aspectos importantes que deben considerarse:

- Dado que la interacción de intercambio es indirecta, el aumento del volumen debe dificultar la interacción de los momentos magnéticos localizados del Sm, lo que se reflejaría en una disminución de la temperatura de transición magnética.

- La ODC y el FM se encuentran en constante competencia [21], por lo que al ir suprimiendo gradualmente la ODC se favorece la formación del orden FM, reflejándose en un aumento en la temperatura de transición magnética [26].

Para concentraciones de B donde se va suprimiendo la ODC ($0.00 \leq x \leq 0.10$), la competencia entre la ODC y el FM es el factor dominante en el comportamiento magnético del material, por lo que la T_c aumenta gradualmente hasta el punto en el que se ha suprimido completamente la ODC ($x = 0.10$), pero a concentraciones mayores de B, la competencia ha terminado y ahora el factor dominante en el comportamiento magnético del material es el cambio de volumen, por lo que al aumentar el volumen la interacción de los momentos magnéticos se dificulta, reflejándose en una disminución de la T_c del material (figura 3.27).

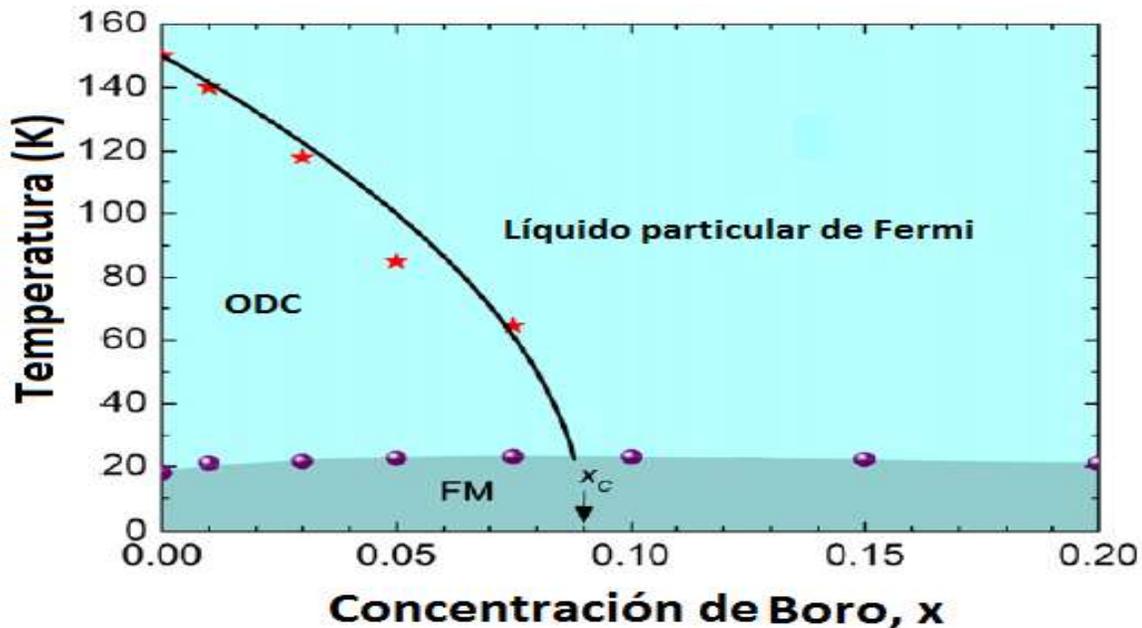


Figura 3.27. Diagrama de fases de temperatura vs contenido de boro para $\text{SmNiC}_{2.x}\text{B}_x$. Las estrellas representan la temperatura de la ODC, mientras que los puntos son la temperatura de transición ferromagnética. La línea es un ajuste a los datos experimentales y x_c es el contenido crítico de boro, $x_c \cong 0.090$.

Los efectos de la presión química, producidos por la sustitución de carbono por boro, en la temperatura de la ODC y en la temperatura de transición

ferromagnética se resumen en la figura 3.27, donde se representa el diagrama de fases de temperatura vs contenido de boro. En la figura, las estrellas representan la temperatura experimental de la ODC y la línea que delimita la región de la ODC es el mejor ajuste para la $T_{ODC}(x)$. El ajuste se obtuvo mediante la función de campo medio del tipo que usualmente se utiliza para describir el comportamiento de la T_{ODC} con la presión [82]. La temperatura de la ODC tiene la forma

$$T_{ODC} = T_{ODC}(0) \sqrt{1 - \frac{x}{x_c}} \quad (34)$$

dónde $T_{ODC}(0)$ es la temperatura de la ODC para la muestra con $x = 0.00$ y x_c representa una concentración crítica en el contenido de boro al cual le corresponde una $T_{ODC} = 0 K$, en este caso $x_c \cong 0.090$, sin embargo, la ODC ya no es detectada cuando se alcanza la temperatura de transición magnética [11], por lo que el punto en el que los tres estados coexisten es $x \cong 0.088$ y $T \cong 23 K$. Asumiendo que la región por encima del estado ferromagnético y a la derecha de la ODC es un estado tipo líquido particular de Fermi, entonces el diagrama de fases sugiere la existencia de un punto crítico cuántico, sin embargo, para confirmar esta aseveración otros experimentos son necesarios para confirmar completamente el estado líquido particular de Fermi.

Conclusiones

El sistema $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$ fue sintetizado por primera vez por la técnica de arco eléctrico. A través de estudios de refinamiento de la estructura cristalina, por el método de Rietveld, se observa la presencia de una presión química, producida por la sustitución de carbono por boro. Esta presión ocasiona un aumento en el volumen de la celda unitaria, así como cambios en las posiciones atómicas.

Como resultado de la sustitución, las distancias C-C y C-Ni tienden a disminuir lo que sugiere un mayor traslape de sus respectivas nubes electrónicas. Este traslape genera cambios en el campo eléctrico cristalino del material, lo que afecta el acoplamiento espín-órbita, dando como resultado la reducción de la brecha energética en el espectro de energía de los magnones.

Debido a la diferencia en las valencias de los átomos de B y C, así como del mayor traslape de las nubes electrónicas del C y Ni, la densidad de estados al nivel de Fermi se modifica. Por otra parte, la diferencia en masas atómicas del B y C así como la reducción de las distancias C-C y C-Ni causa alteraciones en la interacción electrón-fonón. Posiblemente la alteración de estos dos parámetros es la causa de la reducción de la T_{ODC} del material.

Como resultado de la competencia entre la ODC y el FM, mientras que la ODC se va suprimiendo gradualmente hasta desaparecer ($x \geq 0.10$), el estado ferromagnético se ve beneficiado, mostrando un aumento de la T_c de $\approx 5 \text{ K}$ ($x = 0.10$) respecto de su valor a $x = 0.00$ (de 18 a 23 K).

Debido a la desaparición de la ODC, es posible observar una disminución lineal de la resistencia eléctrica conforme disminuye la temperatura, esta disminución se mantiene hasta llegar a la temperatura en donde inicia el orden ferromagnético del material, por lo que se propone la existencia de un estado tipo líquido particular de Fermi a temperaturas mayores del orden ferromagnético.

Asumiendo la existencia del líquido particular de Fermi, las transiciones de fase a las regiones de la ODC y al orden FM están regidas por la mecánica cuántica, por lo cual es posible la existencia de un punto crítico cuántico en el $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$.

Referencias

- [1] W. Lenth, F. Lutz, J. Barth, G. Kalkoffen, C. Kunz, Phys. Rev. Let., **41** (1978) 1185.
- [2] J. G. Bos, B. S. Penny, J. A. Rodgers, D. A. Sokolov, A. D. Huxley, J. P. Attfield, Chem. Commun., **31** (2008) 3634.
- [3] E. Wawrzynska, A. Szytula, Materials Science Poland, **24** (2006) 543.
- [4] J. Laverock, S. B. Dugdale, Zs. Major, M. A. Alam, N. Ru, I. R. Fisher, G. Santi, E. Bruno, Phys. Rev. B **71** (2005) 12.
- [5] F. P. funer, L. Degiorgi, K.Y. Shin, I.R. Fisher, Eur. Phys. J. B **63**, (2008) 11.
- [6] H. D. Yang, P. Klavins, R. N. Shelton, Phys. Rev. B **43** (1991) 7681.
- [7] M. L. Kulic Comptes Rendus Physique **7** Issue 1, (2006) 4.
- [8] A. D. Huxley, P. D. de Re'otier, A. Yaouanc, D. Caplan, M. Couach, P. Lejay, P. C. M. Gubbens, A. M. Mulders, Phys. Rev. B **54**, (1996) 9666.
- [9] V. K. Pecharsky, L.L. Miller, K. A. Gschneider Jr., Phys. Rev. B **58** (1998) 497.
- [10] H. Onodera, Y. Koshikawa, M. Kosaka, M. Ohashi, H. Yamauchi, Y. Yamaguchi, J. Magn. Mater. **182** (1998) 161.
- [11] S. Shimomura, C. Hayashi, G. Asaka, N. Wakabayashi, M. Mizumaki, H. Onodera, Phys. Rev. Let. **102** (2009) 076404.
- [12] T. Sato, S. Souma, K. Nakayama, T. Takahashi, S. Shimomura, H. Onodera, J. Phy. Soc. Jap. **79** (2010) 044707.
- [13] W. Jeitschko, M. H. Gerst, J. Less-Common Met., **116** (1986) 147.
- [14] A. Gil, A. Szytula, Z. Tomkowicz, K. Wojciechowski, J. Magn. Mater. **129** (1994) 271.
- [15] H. Onodera, M. Ohashi, H. Amanai, S. Funahashi, Y. Morii, J. Magn. Mater. **149** (1995) 287
- [16] N. Yamamoto, R. Kondo, H. Maeda, Y. Nogami, J. Phy. Soc. Jap. **82** (2013) 123701.

- [17] P. Schobineger-Papamantellos, K. H. J. Buschow, *J. Less-Common Met.* **171** (1991) 321.
- [18] M. Mizumaki, N. Kawamura, H. Onodera, *Phys. Stat. Sol.* **8** (2006) 2767.
- [19] M. Murase, H. Onodera, Y. Hirano, N. Wakabayashi, *J. Phys. Society of Japan.* **73** (2004) 2790.
- [20] J. Laverock, T. D. Haynes, C. Ufeld, S. B. Dugdale, *Phys. Rev. B* **80** (2009) 125111.
- [21] S. Shimomura, C. Hayashi, G. Asaka, N. Wakabayashi, M. Mizumaki, H. Onodera, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 076404.
- [22] Q. Y. Dong, L. C. Wang, J. Chen, X. Q. Zhang, J. R. Sun, B. G. Shen, *Solid State Communc.* **179** (2014) 20
- [23] A. Wölfel, L. Li, S. Shimomura, H. Onodera, S. van Smaalen, *Phys. Rev. B* **82**, (2010) 054120.
- [24] T. Sato, S. Souma, K. Nakayama, T. Takahashi, S. Shimomura, H. Onodera, *J. Phy. Soc. Jap.* **79** (2010) 044707.
- [25] J. Hee Kim, J. Rhyee, Y. S. Kwon, *Phys. Rev. B* **86**, (2012) 235101.
- [26] N. Hanasaki, Y. Nogami, M. Kakinuma, H. Onodera, *Phys. Rev. B* **85**, (2012) 092402.
- [27] B. Woo, S. Seo, E. Park, J. H. Kim, Y. S. Kwon, *Phys. Rev. B* **87** (2013) 125121.
- [28] J. N. Kim, C. Lee, J. Shim, *New J. Phys.* **15** (2013) 123018
- [29] S. Tsutsui, S. Shimomura, Y. Yoda, H. Kobayashi, H. Onodera, *Hyperfine Interact.* **226** (2014) 637
- [30] J. A. Wilson, F. J. Di Salvo, S. Mahajan, *Phy. Rev. Lett.* **32** (1974) 882.
- [31] T. Kambe, S. Tsuboi, N. Nagao, Y. Nogami, K. Oshima, *Physica E* **18** (2003) 196.
- [32] K. Rossnagel, L. Kipp, M. Skibowski, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 235101
- [33] K. Maiti, R. S. Singh, V. R. R. Medicherla, S. Rayaprol, E.V. Sampathkumaran, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 016404
- [34] M. S. Torikachvili, S. L. Bud'ko, S. A. Law, M. E. Tillman, E. D. Mun, P. C. Canfield, *Phys. Rev. B* **76**, (2007) 235110.

- [35] X. He, S. Ryu, S. Hirata, *J. Chem. Phys.* **140** (2014) 024702
- [36] O. B. Korneta, S. Chikara, S. Parkin, L. E. DeLong, P. Schlottmann, G. Cao, *Phys. Rev. B* **81** (2010) 045101
- [37] C. S. Lue, Y.-K. Kuo, F. H. Hsu, H. H. Li, H. D. Yang, P. S. Fodor, L. E. Wenger, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 033101
- [38] G. Gruner, *Rev. Mod. Phys.* **60** (1988) 1129.
- [39] Z. Shi, P. M. Marley, K. Farley, Non-monotonic resistance noise in the charge density wave pinned state in single nanoribbons of CDW conductor NbSe₃ (2014).
<http://arxiv.org/pdf/1410.8428.pdf>
- [40] W. Fogle, H. Perlstein, *Phys. Rev. B.* **6** (1972) 1402.
- [41] S. Cox, J. Singleton, R. D. McDonald, A. Migliori, P. B. Littlewood, *Nature Materials* **7** (2008)
- [42] S. Mazumdar, S. N. Dixit, A. N. Bloch, *Phys. Rev. B* **30** (1984) 4842
- [43] K. Kishigi, *J. Phy. Soc. Jap.* **70** (2001) 784.
- [44] J. Riera, D. Poilblanc, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 2667
- [45] S. Mazumdar, R. T. Clay, D. K. Campbell, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 13400
- [46] S. W. D'Souza, A. Rai, J. Nayak, M. Maniraj, T. A. Lograsso, A. Chakrabarti, *Phys. Rev. B* **85** (2012) 085123
- [47] R. C. O Handley, *Modern Magnetic Materials*, John Wiley & Sons, New York, (2000)
- [48] V. V. Sychev, *Complex Thermodynamic Systems*, YPCC, Moscow, (1994)
- [49] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press Inc., New York, (2001)
- [50] R.C. Yang: Charge Density Wave and Magnetic Transition in the Rare-Earth Ternary Intermetallic Compounds. Tesis de doctorado. P 109.
http://192.83.186.238/nclhyint/search_result.jsp?fid=1212&pageid=1 (2010)
- [51] T. Fukuhara, R. Yamagata, L. Li, K. Nishimura, K. Maezawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 034723

- [52] W. Yuhasz, N. Frederick, P. Ho, N. Butch, B. Taylor, T. Sayles, M. Maple, J. Betts, A. Lacerda, P. Rogl, G. Giester, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 104402
- [53] A. R. Mackintosh, *Phys. Lett.* **4** (1963) 140
- [54] N. H. Andersen, H. Smith, *Phys. Rev. B* **19** (1979) 384
- [55] N. H. Sze, K. V. Rao, G. T. Meaden, *J. Low Temp. Phys.* **1** (1969) 563
- [56] I. Mannari, *Prog. Theor. Phys.* **22** (1959) 335
- [57] K. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn* **43** (1977) 1497
- [58] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louer, P. Scardi, *J. Appl. Cryst.* **32** (1999) 36
- [59] M. Guaderrama, G. Carbajal, A. Durán, *Ceramics Intern.* **40** (2014)
- [60] B. H. Toby, *Powder diffracction* **21** (2006) 1
- [61] 7459A.Z. Simoes, L.S. Cavalcante, F. Moura, E. Longo, J.A. Varela, *J. Alloy Comp.* **509** (2011) 5326
- [62] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, (1976)
- [63] A. P. Sutton, *electronic structure of materials*, Oxford University Press Inc., New York (1993)
- [64] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, New York, (2005)
- [65] P. Phillips, *Advanced Solid State Physics*, Cambridge University Press, New York (2012)
- [66] C. Seaman, M. Maple, B. Lee, S. Ghamaty, M. Torikachvili, J. Kang, L. Liu, J. Allen, D. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 2882
- [67] D. Zocco, *Fermi liquid vs non-Fermi liquid systems* (2006)
http://www.physics.ucsd.edu/~dzocco/research/papers/FLvsNFL_dzocco2007.pdf
- [68] A. Schofield, *Non-Fermi liquids*, (1998)
<http://eprints.bham.ac.uk/257/1/article.pdf>
- [69] L. Lutterotti, S. Gialanella, *Acta Mater.* **46** (1998) 101
- [70] W. Jeitschko, M.H. Gerss, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **28** (1983) 943

- [71] M. Mcelfresh, Fundamental of Magnetism and Magnetic Measurement, Quantum Design Inc. San Diego (1994)
- [72] Y. Ando, S. Komiya, K. Segawa, S. Ono, Y. Kurita, Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 267001
- [73] M. Gooch, L. Bing, B. Lorenz, A. Guloy, C. Chu, Phys. Rev. B **79**(2009) 104504
- [74] S. Kasahara et al, Phys. Rev. B **81**(2010) 184519
- [75] J. Analytis, H. Kuo, R. McDonald, M. Wartenbe, P. Rourke, N. Hussey, I. Fisher Nat. Phys. **10** (2014) 194
- [76] V. Vescoli, L. Degiorgi, W. Henderson, G. Gruner, K. Starkey, L. Montgomery, Science **281** (1998) 1181
- [77] E. Morosan, H. Zandbergen, B. Dennis, J. Bos, Y. Onose, T. Klimczuk, A. Ramirez, N. Ong, R. Cava, Nat. Phys. **2** (2006) 544
- [78] C. Varma, Z. Nussinov, W. Saarloos Phys. Rep. **361** (2002) 267
- [79] H. Lohneysen, A. Rosch, M. Vojta, P. Wolfle, Rev. Mod. Phys. **79** (2007) 1013
- [80] G. Gruner, Density Waves in Solids, Addison-Wesley, New York, (1994)
- [81] P. Monceau, Adv. Phys. **61** (2012) 325
- [82] M. Monteverde, J. Lorenzana, P. Monceau, R. Nuñez, Phys. Rev. B **88** (2013) 180504

Apéndice A

Refinamiento Rietveld realizado en los compuestos $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$.

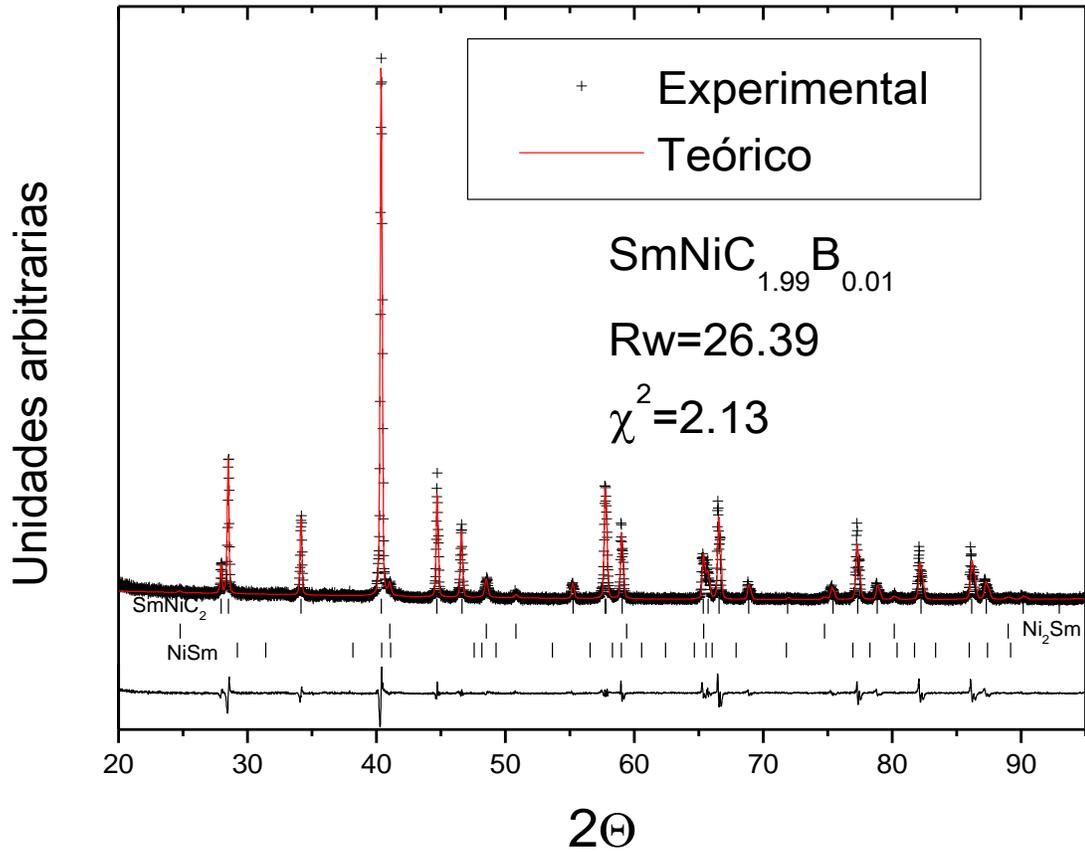


Figura A-1. Patrones de difracción teórico (rojo) y experimental (negro) de $\text{SmNiC}_{1.99}\text{B}_{0.01}$, así como la diferencia entre ellos. Entre los patrones y la diferencia se muestra la localización de las reflexiones para Ni_2Sm , NiSm y SmNiC_2 .

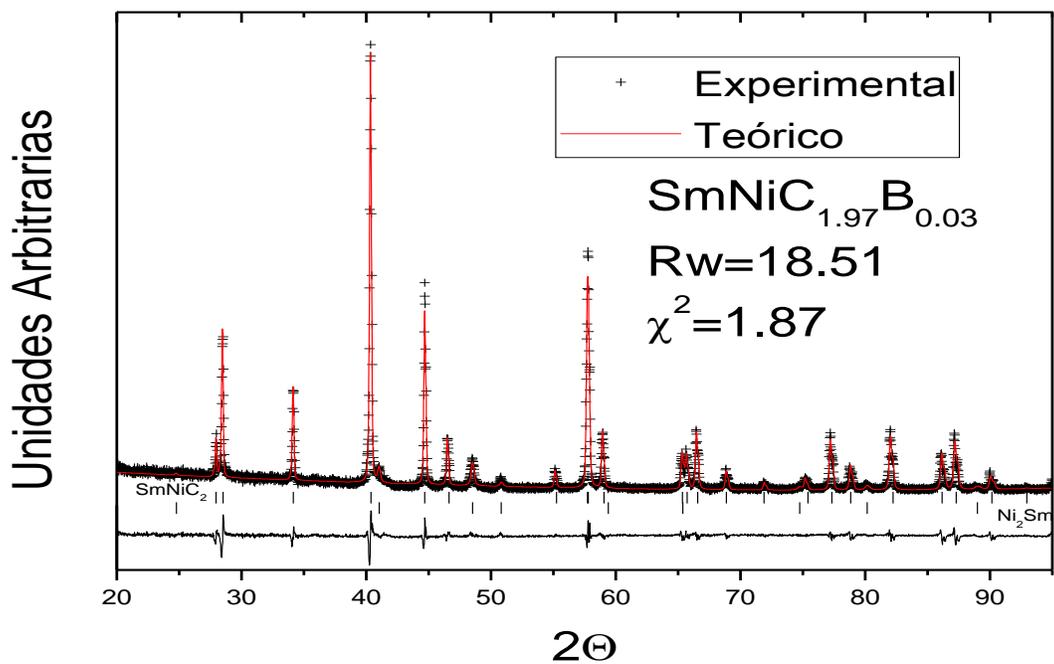


Figura A-2. Patrones de difracción teórico (rojo) y experimental (negro) de $\text{SmNiC}_{1.97}\text{B}_{0.03}$, así como la diferencia entre ellos. Entre los patrones y la diferencia se muestra la localización de las reflexiones para Ni_2Sm , NiSm y SmNiC_2 .

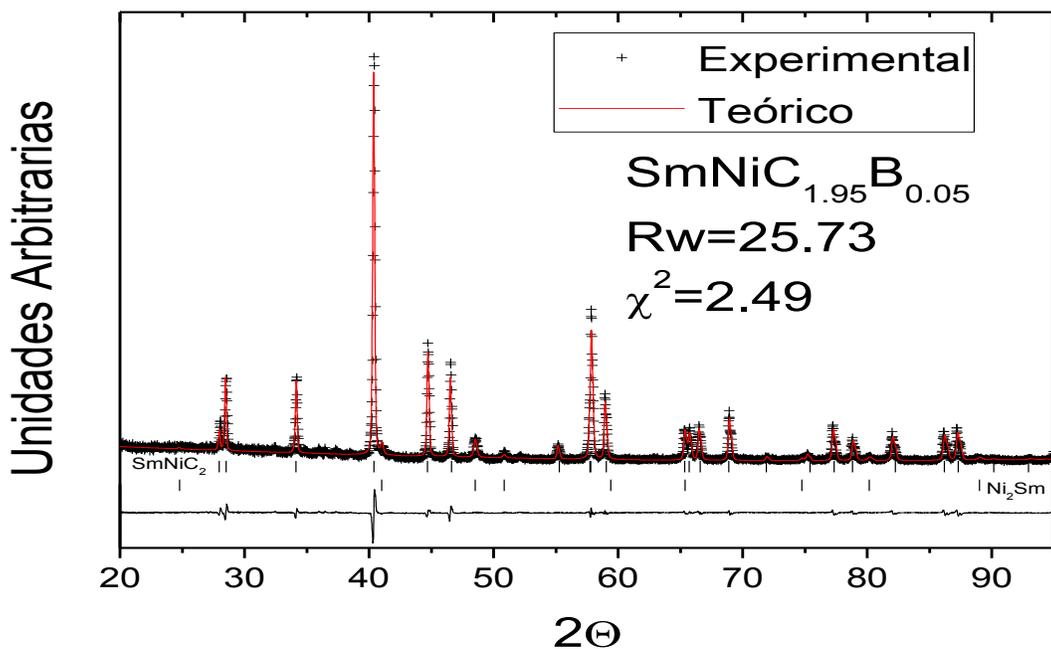


Figura A-3. Patrones de difracción teórico (rojo) y experimental (negro) de $\text{SmNiC}_{1.95}\text{B}_{0.05}$, así como la diferencia entre ellos. Entre los patrones y la diferencia se muestra la localización de las reflexiones para Ni_2Sm , NiSm y SmNiC_2 .

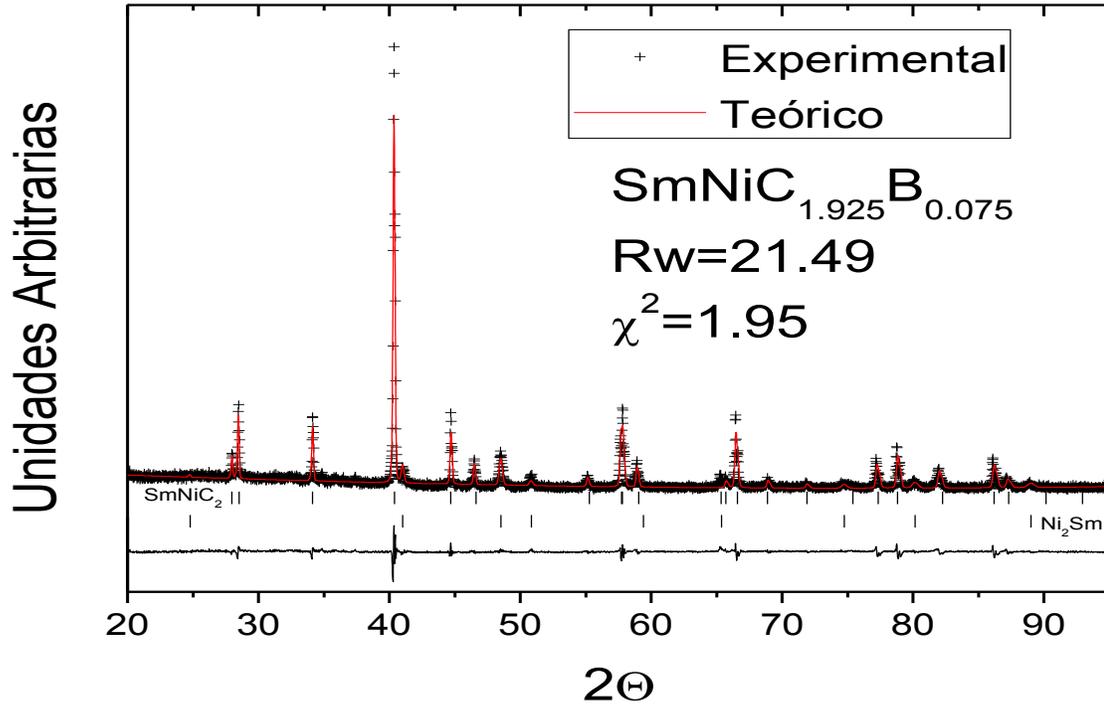


Figura A-4. Patrones de difracción teórico (rojo) y experimental (negro) de $\text{SmNiC}_{1.925}\text{B}_{0.075}$, así como la diferencia entre ellos. Entre los patrones y la diferencia se muestra la localización de las reflexiones para Ni_2Sm , NiSm y SmNiC_2 .

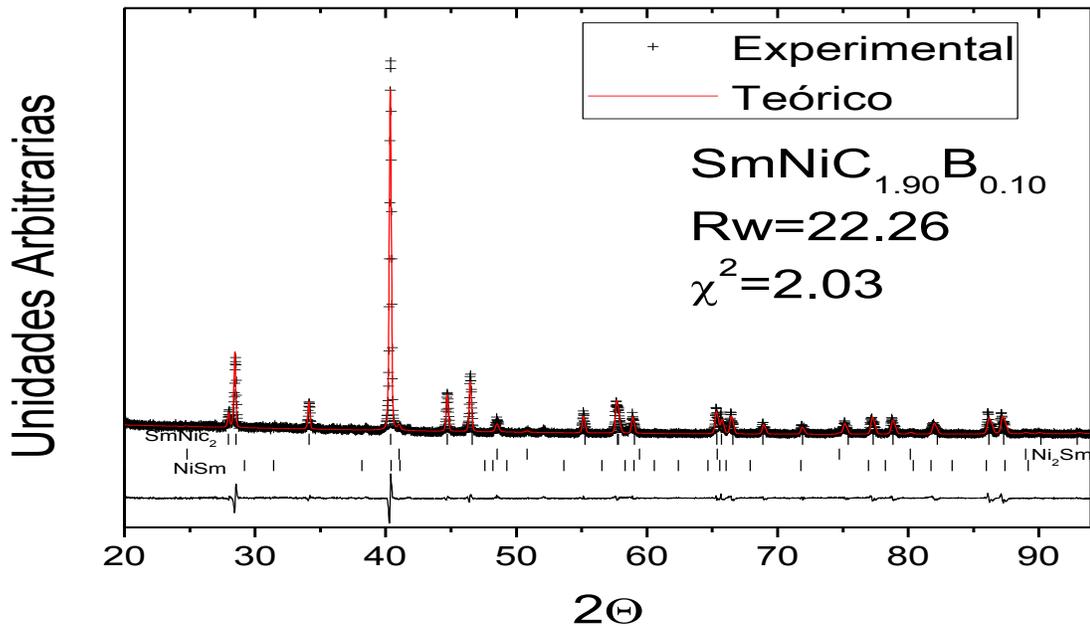


Figura A-5. Patrones de difracción teórico (rojo) y experimental (negro) de $\text{SmNiC}_{1.90}\text{B}_{0.10}$, así como la diferencia entre ellos. Entre los patrones y la diferencia se muestra la localización de las reflexiones para Ni_2Sm , NiSm y SmNiC_2 .

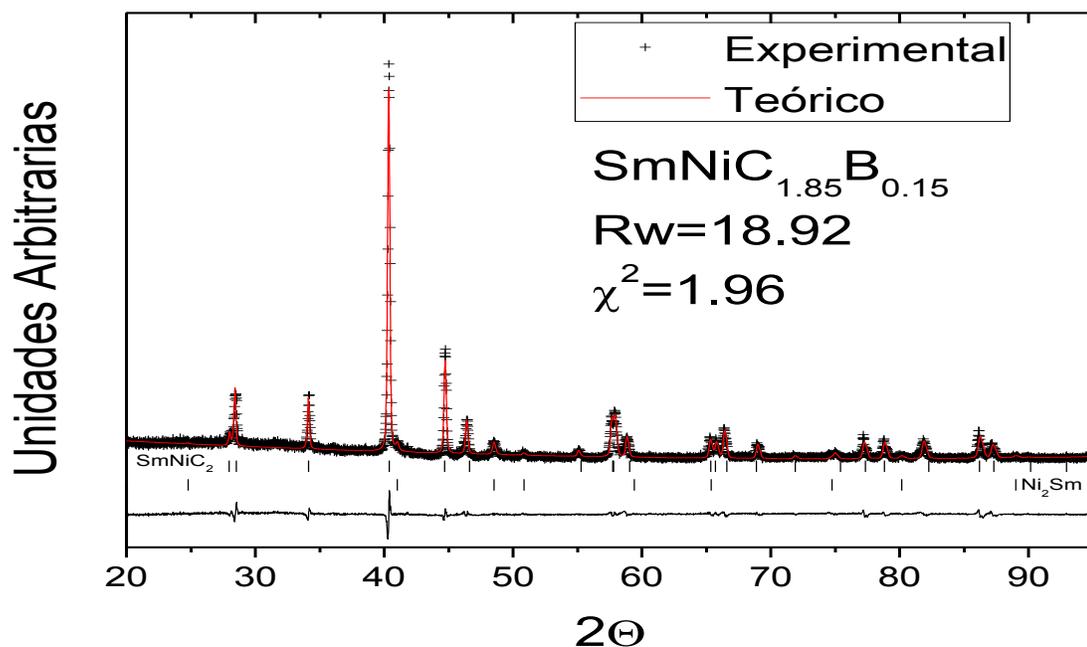


Figura A-6. Patrones de difracción teórico (rojo) y experimental (negro) de $\text{SmNiC}_{1.85}\text{B}_{0.15}$, así como la diferencia entre ellos. Entre los patrones y la diferencia se muestra la localización de las reflexiones para Ni_2Sm , NiSm y SmNiC_2 .

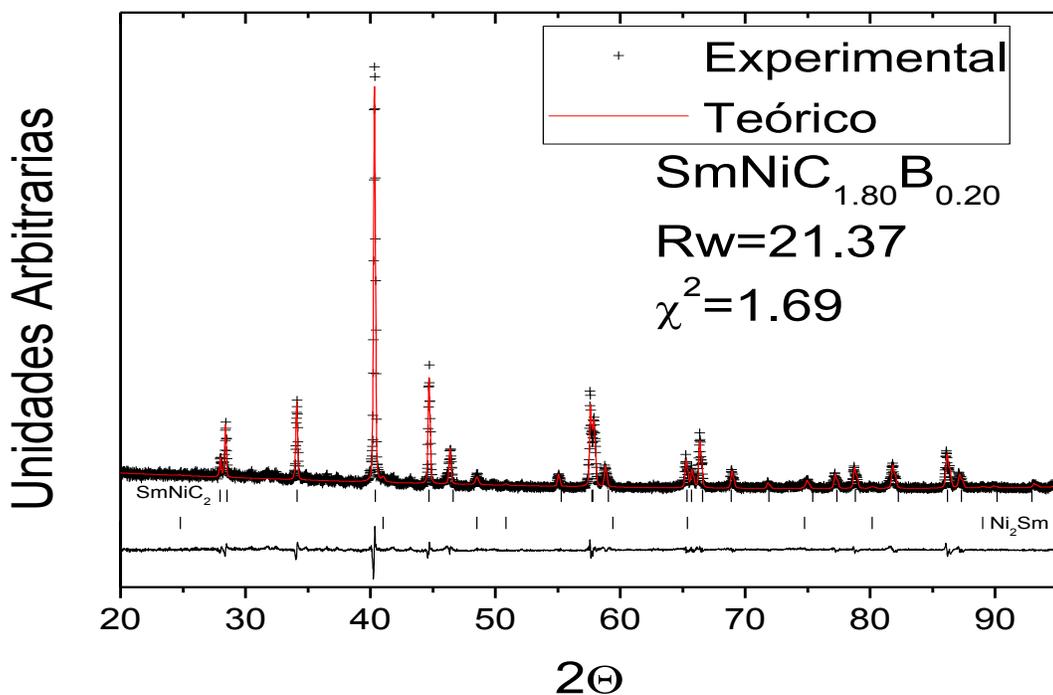


Figura A-7. Patrones de difracción teórico (rojo) y experimental (negro) de $\text{SmNiC}_{1.80}\text{B}_{0.20}$, así como la diferencia entre ellos. Entre los patrones y la diferencia se muestra la localización de las reflexiones para Ni_2Sm , NiSm y SmNiC_2 .

Apéndice B

Ajustes realizados a las medidas de resistencia eléctrica para los compuestos $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$ mediante la fórmula $\rho = \rho_0 + AT^\alpha$

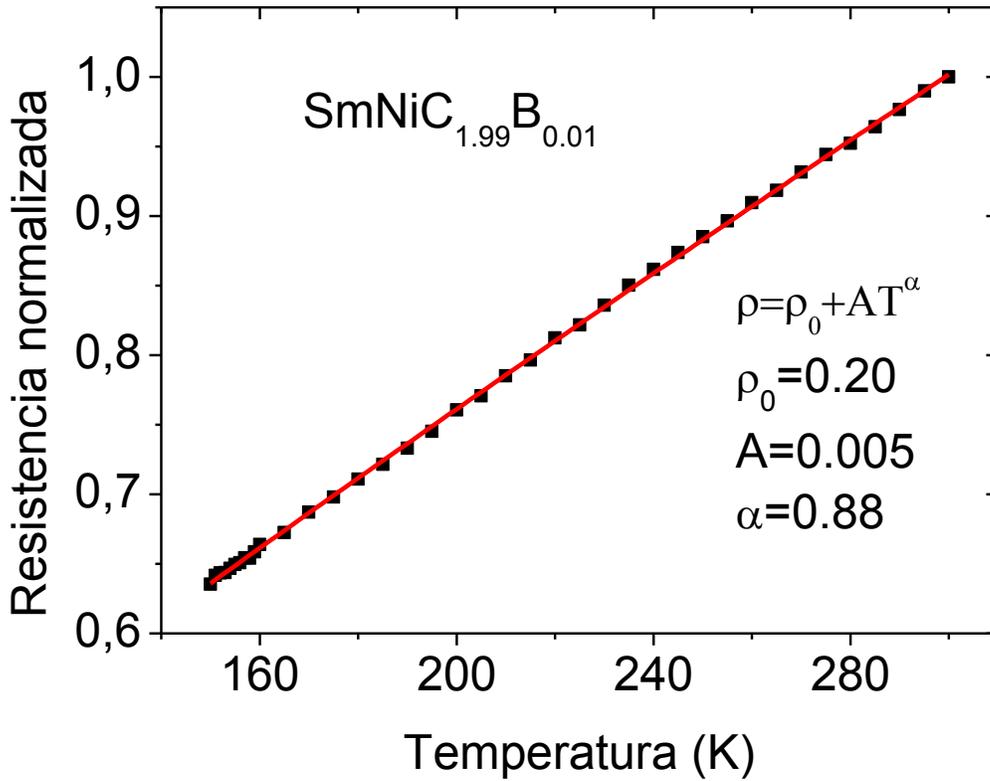


Figura B-1. Medida de resistencia eléctrica de $\text{SmNiC}_{1.99}\text{B}_{0.01}$, donde la línea roja representa el ajuste realizado mediante la ecuación $\rho = \rho_0 + AT^\alpha$.

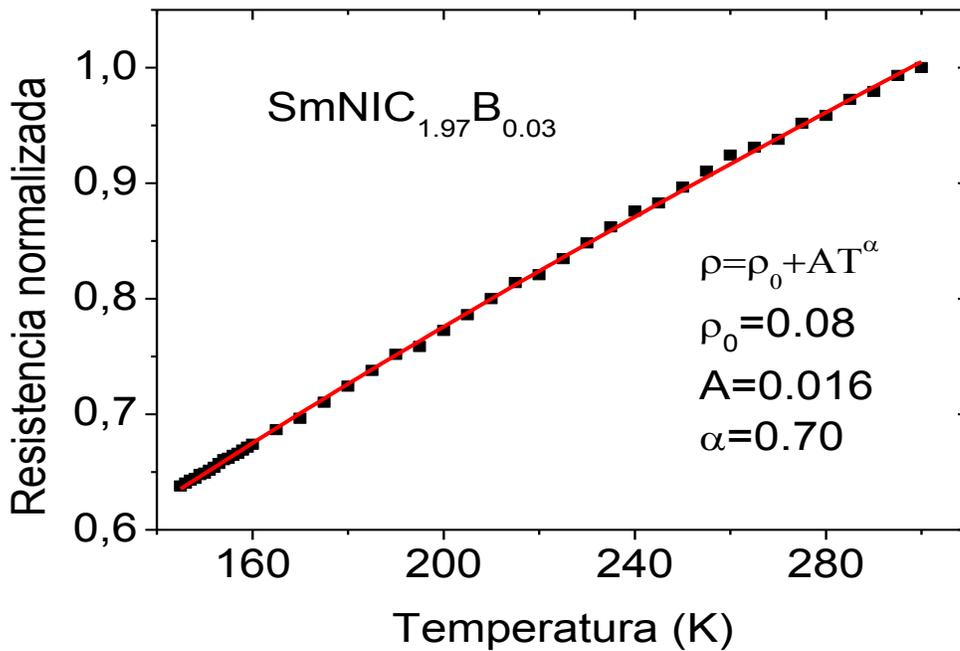


Figura B-2. Medida de resistencia eléctrica de SmNiC_{1.97}B_{0.03}, donde la línea roja representa el ajuste realizado mediante la ecuación $\rho = \rho_0 + AT^\alpha$.

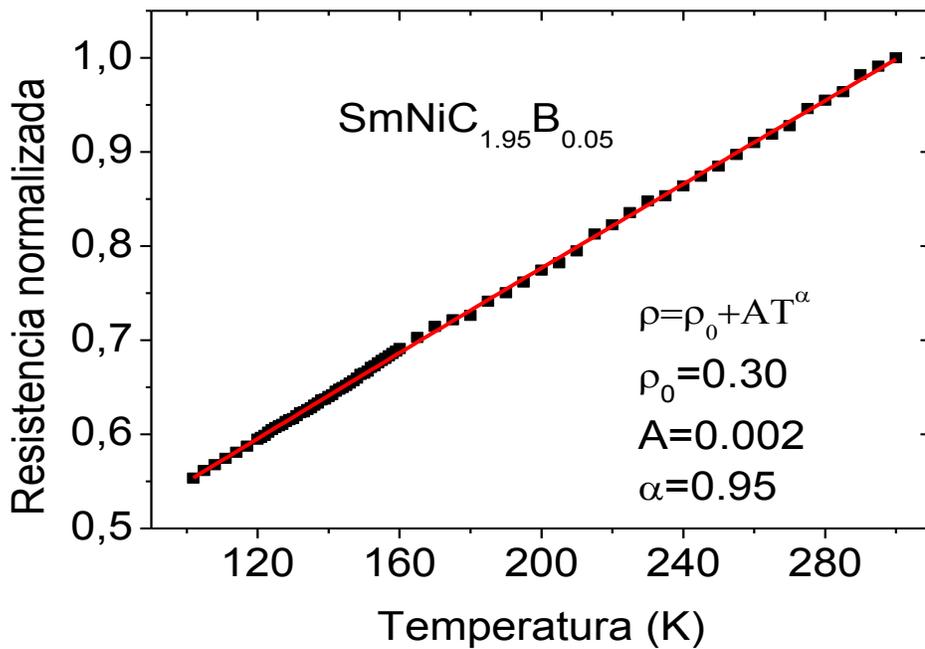


Figura B-3. Medida de resistencia eléctrica de SmNiC_{1.95}B_{0.05}, donde la línea roja representa el ajuste realizado mediante la ecuación $\rho = \rho_0 + AT^\alpha$.

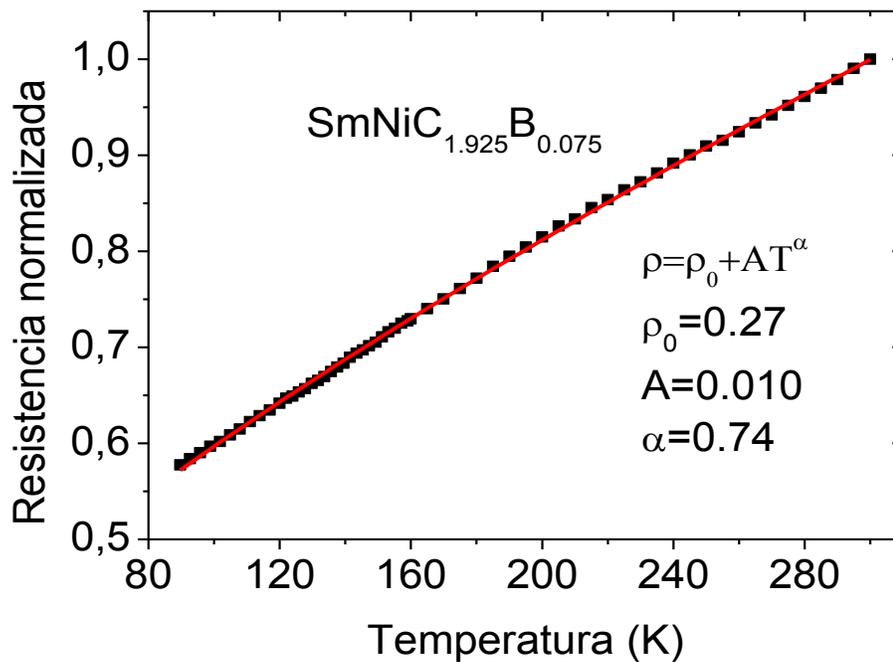


Figura B-4. Medida de resistencia eléctrica de SmNiC_{1.925}B_{0.075}, donde la línea roja representa el ajuste realizado mediante la ecuación $\rho = \rho_0 + AT^\alpha$.

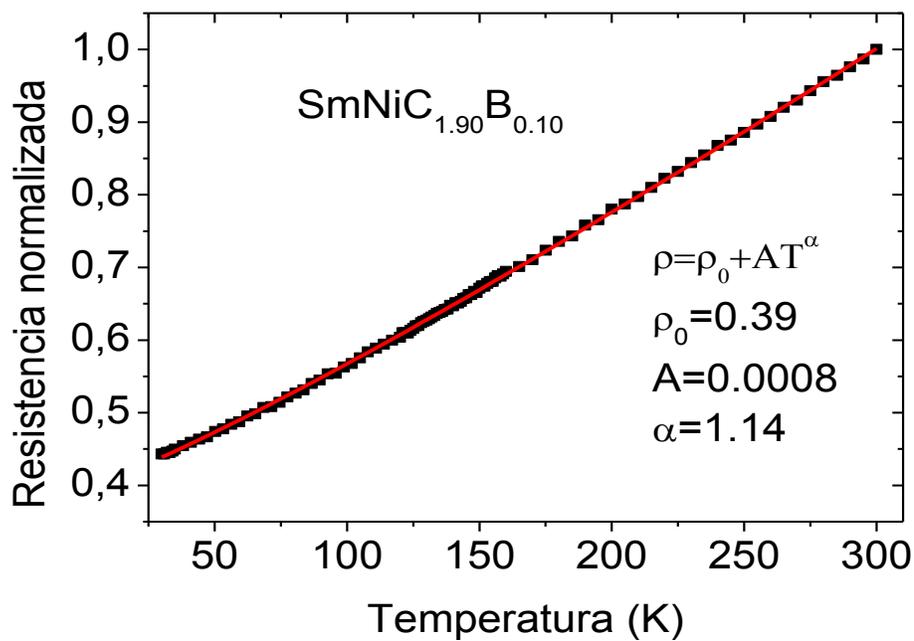


Figura B-5. Medida de resistencia eléctrica de SmNiC_{1.90}B_{0.10}, donde la línea roja representa el ajuste realizado mediante la ecuación $\rho = \rho_0 + AT^\alpha$.

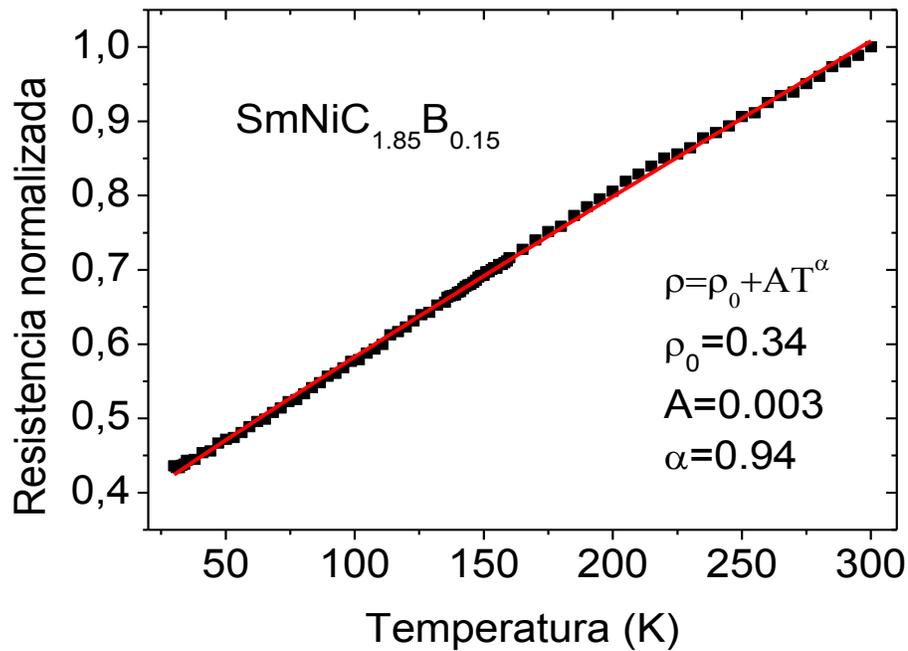


Figura B-6. Medida de resistencia eléctrica de SmNiC_{1.85}B_{0.15}, donde la línea roja representa el ajuste realizado mediante la ecuación $\rho = \rho_0 + AT^\alpha$.

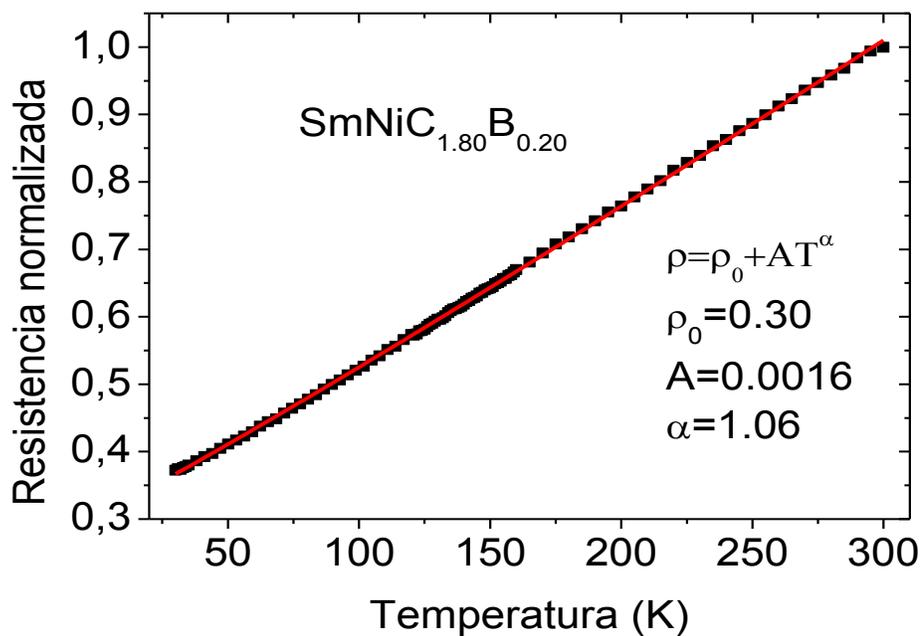


Figura B-7. Medida de resistencia eléctrica de SmNiC_{1.80}B_{0.20}, donde la línea roja representa el ajuste realizado mediante la ecuación $\rho = \rho_0 + AT^\alpha$.

Apéndice C

Ajustes realizados a las medidas de resistencia eléctrica para los compuestos $\text{SmNiC}_{2-x}\text{B}_x$ mediante la fórmula $\rho = \rho_0 + C_m \Delta T \left(1 + 2 \frac{T}{\Delta}\right) e^{-\Delta/T}$ en un intervalo de temperatura de 3 a 16 K

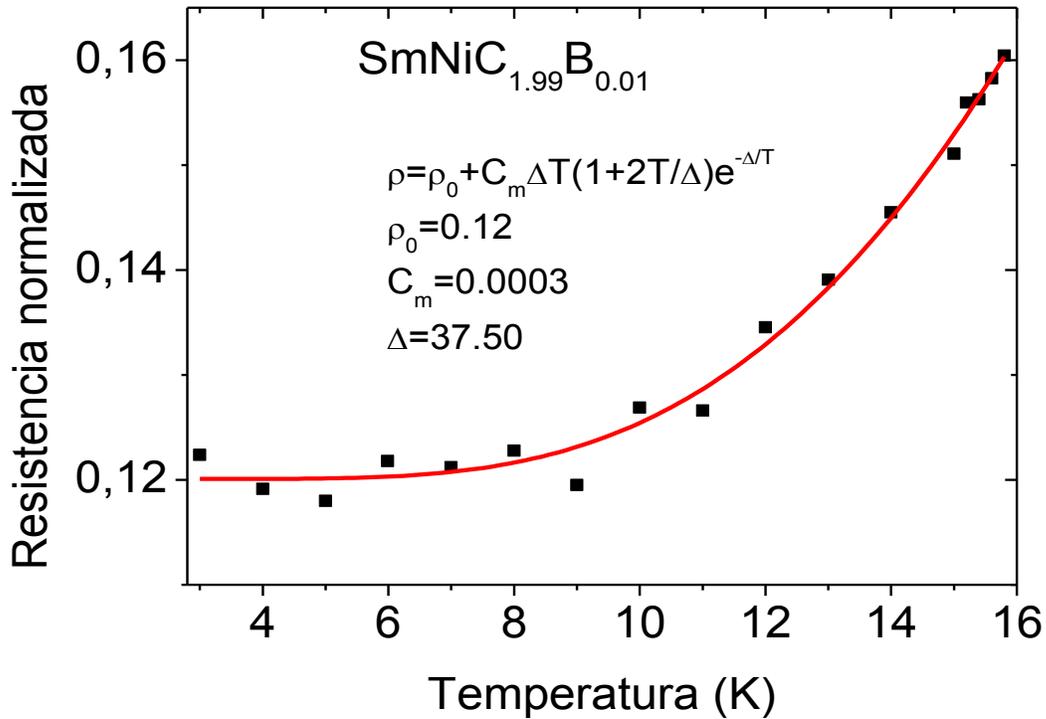


Figura C-1. Medida de resistencia eléctrica de $\text{SmNiC}_{1.99}\text{B}_{0.01}$, donde la línea roja representa el ajuste realizado mediante la ecuación $\rho = \rho_0 + C_m \Delta T \left(1 + 2 \frac{T}{\Delta}\right) e^{-\Delta/T}$.

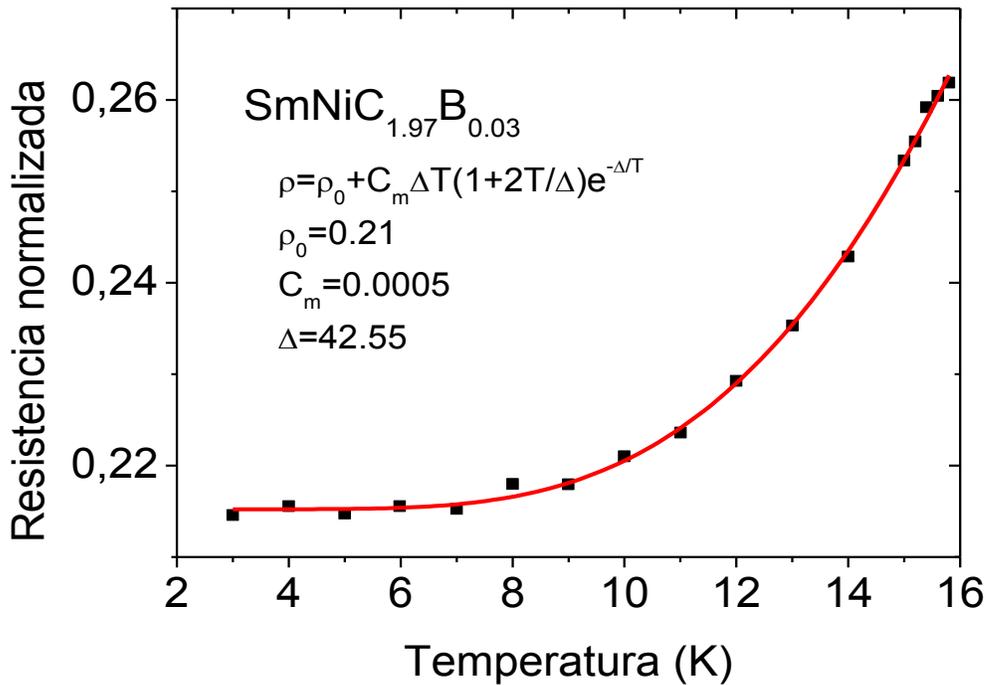


Figura C-2. Medida de resistencia eléctrica de SmNiC_{1.97}B_{0.03}, donde la línea roja representa el ajuste realizado mediante la ecuación $\rho = \rho_0 + C_m \Delta T \left(1 + 2\frac{T}{\Delta}\right) e^{-\Delta/T}$.

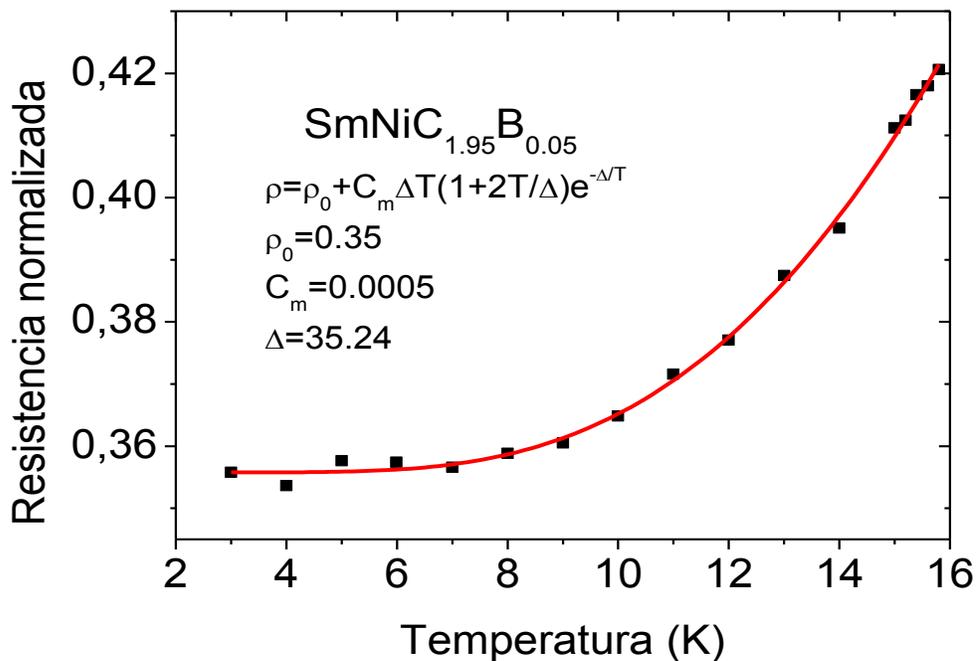


Figura C-3. Medida de resistencia eléctrica de SmNiC_{1.95}B_{0.05}, donde la línea roja representa el ajuste realizado mediante la ecuación $\rho = \rho_0 + C_m \Delta T \left(1 + 2\frac{T}{\Delta}\right) e^{-\Delta/T}$.

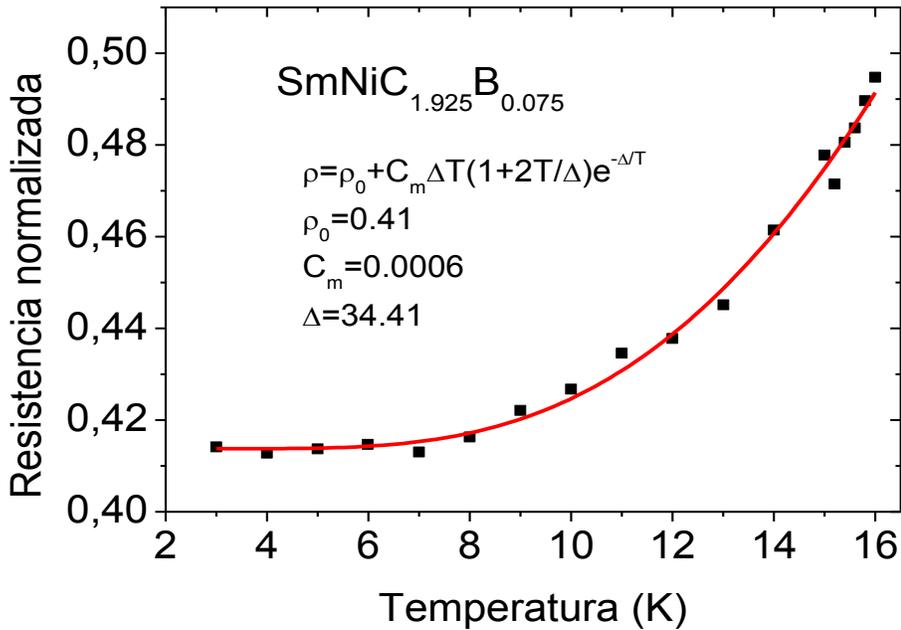


Figura C-4. Medida de resistencia eléctrica de SmNiC_{1.925}B_{0.075}, donde la línea roja representa el ajuste realizado mediante la ecuación $\rho = \rho_0 + C_m \Delta T \left(1 + 2\frac{T}{\Delta}\right) e^{-\Delta/T}$.

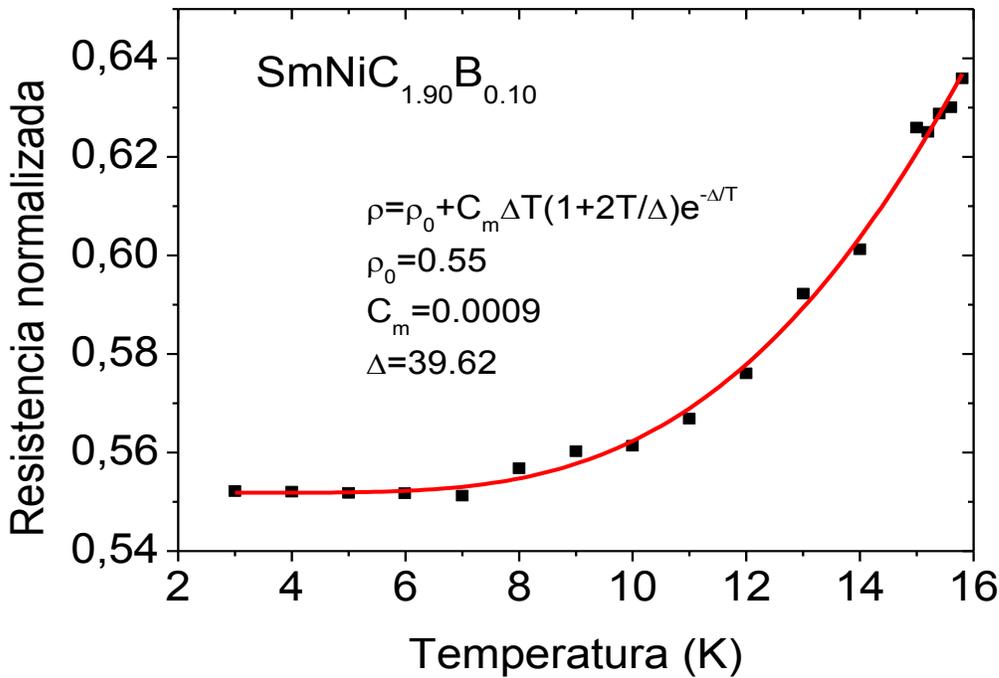


Figura C-5. Medida de resistencia eléctrica de SmNiC_{1.90}B_{0.10}, donde la línea roja representa el ajuste realizado mediante la ecuación $\rho = \rho_0 + C_m \Delta T \left(1 + 2\frac{T}{\Delta}\right) e^{-\Delta/T}$.

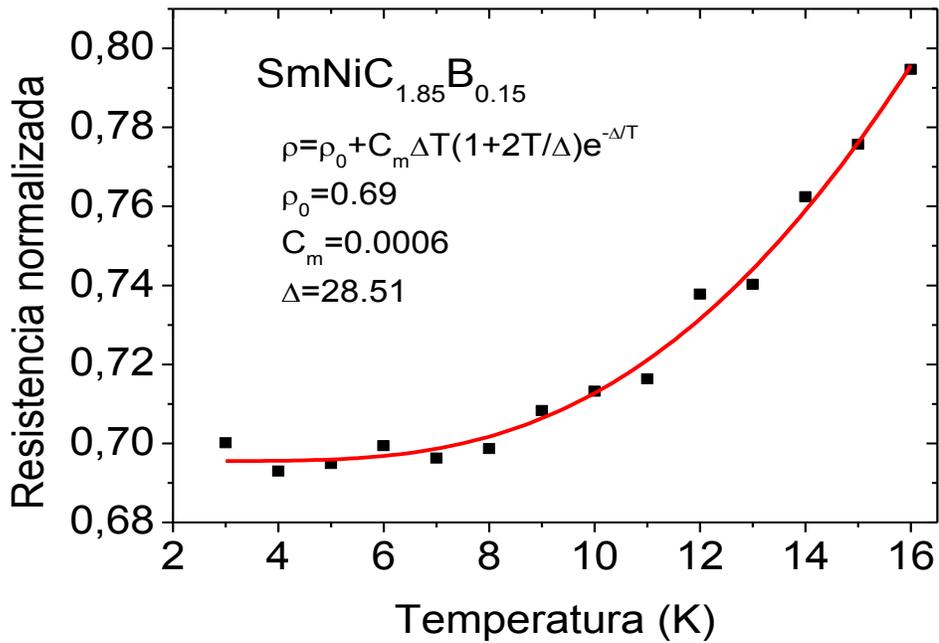


Figura C-6. Medida de resistencia eléctrica de SmNiC_{1.85}B_{0.15}, donde la línea roja representa el ajuste realizado mediante la ecuación $\rho = \rho_0 + C_m \Delta T \left(1 + \frac{2T}{\Delta}\right) e^{-\Delta/T}$.

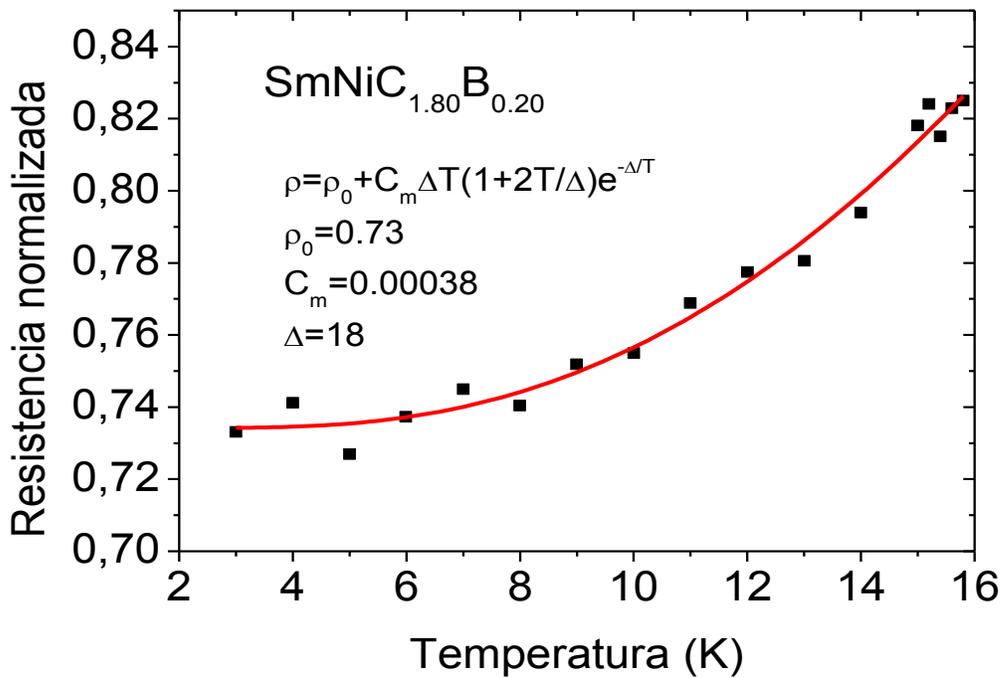


Figura C-7. Medida de resistencia eléctrica de SmNiC_{1.80}B_{0.20}, donde la línea roja representa el ajuste realizado mediante la ecuación $\rho = \rho_0 + C_m \Delta T \left(1 + \frac{2T}{\Delta}\right) e^{-\Delta/T}$.