



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
MATERIALES ELECTRÓNICOS

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES
ELECTRÓNICAS Y TÉRMICAS DEL INTERMETÁLICO
CuHfBi

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

PRESENTA:
CINTLI AGUILAR MALDONADO

TUTOR PRINCIPAL
DR. ROBERTO ESCUDERO DERAT INSTITUTO DE
INVESTIGACIONES EN MATERIALES

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

DR. LAURO BUCIO GALINDO
INSTITUTO DE FÍSICA

CIUDAD DE MÉXICO, ENERO 2018



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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

Primer Vocal: Dr. Roberto Escudero Derat

Segundo Vocal: Dra. Renela María Valladares Mc Nelis

Tercer Vocal: Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre

Secretaria: Dra. María Herlinda Montiel Sánchez

La tesis se realizó en el Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Roberto Escudero Derat

*A MAJR por todos los buenos y malos momentos,
por la compañía en las noches de trabajo,
por el apoyo incondicional,
por tus sabias palabras en los momentos más difíciles.
Es gracias a ti que es posible el presente trabajo.*

Reconocimientos

En primera instancia me gustaría agradecer a la Universidad Nacional Autónoma de México por la formación que me ha otorgado a lo largo de estos trece años. Así como al Instituto de Investigaciones en Materiales por la hospitalidad brindada durante mis estudios de posgrado.

Quisiera expresar mi profundo agradecimiento al Dr. Roberto Escudero por todas las aportaciones, discusiones y regaños pues sin ellos no hubiera sido posible la culminación de este trabajo. Además quiero agradecer a mi comité tutor, Dr. Francisco Morales y Dr. Lauro Bucio, por el valioso tiempo destinado a la orientación de este proyecto.

También quisiera mencionar a los miembros del jurado, pues han hecho aportaciones invaluableles a este trabajo y sin ellos sería imposible la culminación del mismo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el financiamiento a través de la beca otorgada con número de becario 240236. A los proyectos BISNANO Scientific Collaboration Project y a PAPIIT *IT* – 100217/29 por el apoyo económico para participar en diversas actividades, así como la adquisición del material necesario para el desarrollo de esta tesis.

Me gustaría agradecer de igual manera a mi familia por el apoyo incondicional a lo largo de este sinuoso trayecto. A mis padres por apoyar todas mis decisiones, a mi hermana por ser una razón para seguir adelante, a mi esposo por siempre estar ahí y a mis abuelos por todas sus sabias enseñanzas.

Por último agradezco a los amigos que siempre han estado, de alguna u otra forma, apoyando y motivándome a seguir adelante: Ale Zayas, Raquel, Suheily, Blanca, Paola, Michel, Carlos, Mario, Marcos, Genaro, Idalia, y a todos aquellos con los que pasé ratos amenos durante este proceso.

Declaración de autenticidad

Por la presente declaro que, salvo cuando se haga referencia específica al trabajo de otras personas, el contenido de esta tesis es original y no se ha presentado total o parcialmente para su consideración para cualquier otro título o grado en esta o cualquier otra Universidad. Esta tesis es resultado de mi propio trabajo y no incluye nada que sea el resultado de algún trabajo realizado en colaboración, salvo que se indique específicamente en el texto.

Cintli Aguilar Maldonado. Ciudad de México, Enero 2018

Resumen

Dentro de las aleaciones intermetálicas, los compuestos que poseen dentro de su composición química a las tierras raras son una gran familia que se ha estudiado debido a su amplia gama de propiedades físicas, especialmente sus propiedades magnéticas debido a que estos elementos poseen electrones f dentro de su configuración electrónica. Los intermetálicos de la forma RTX donde R - tierra rara, T -metal de transición y X - elemento del grupo p , han sido estudiados desde hace más de 30 años y se han encontrado que poseen distintas estructuras cristalinas. Dependiendo de la estructura cristalina que posea cada compuesto, será la propiedad eléctrica o magnética que se encuentra, tal como efecto Kondo, superconductividad no convencional, comportamiento de fermión pesado, metamagnetismo, spin glass, magnetorresistencia, efecto magnetocalórico, entre otros. Algunos de estos intermetálicos RTX pueden mostrar una o inclusive más de una de las propiedades anteriormente mencionadas. Particularmente, este trabajo se ha enfocado en el estudio de la familia de intermetálicos de la forma RCuBi y en este trabajo se sintetiza un compuesto donde R es el elemento Ho. En la literatura se han encontrado pocos miembros de dicha familia como: YbCuBi y EuCuBi. Ambos compuestos presentan un ordenamiento antiferromagnético para el compuesto con Eu se encuentra que posee una transición de fase magnética a $18 K$ con una temperatura paramagnética de Curie de $\theta_p = 18 K$ y un momento magnético efectivo de $\mu_{eff} = 7.65$

Para el compuesto intermetálico HoCuBi Se ha encontrado que tiene una estructura cristalina monoclinica. Las mediciones magnéticas muestran un comportamiento metamagnético (spincrossover) a baja temperatura ($1.7 K$) al ir subiendo la temperatura hasta llegar a $5 K$ ya no es posible observar dicho comportamiento. El ordenamiento magnético que se encontró fue, al igual que los compuestos de la misma familia, antiferromagnético con una temperatura de Néel de $7 K$ y un momento magnético de $\mu_{eff} = 11.80$.

Abstract

Among intermetallic alloys, compounds having within their chemical composition rare earth elements are a big family that has been studied due to its extensive range of physical properties, especially its magnetic properties because rare earth elements have f electrons in their electronic configuration. *RTX* intermetallics, where *R*-rare earth, *T* -transition metal and *X*- p-block element, have been studied since more than 30 years and has been found to have different crystalline structures. Depending on the crystalline structure that each composite has, it will be the electrical or magnetic property that is found, such as Kondo effect, unconventional superconductivity, heavy fermion behavior, metamagnetism, spin glass behavior, magnetoresistance, magnetocaloric effect, among others. Some of these *RTX* intermetallics may show one or inclusive more than one of the properties above mentioned.

Particularly, this work has been focused on the study of the family of *rcu*-*bi* intermetallics and in this work an alloy is formed where *r* is holmium as the rare earth element. in literature few members of such family have been found like: *YbCuBi* and *EuCuBi*. Both compounds present an antiferromagnetic behavior, for the intermetallic alloy with europium is found to have a magnetic phase transition with a curie temperature about 18 *K* and an effective magnetic moment of $\mu_{eff} = 7.65$.

It also has been found that the *HoCuBi* intermetallic alloy has a monoclinic crystalline structure. Magnetic measurements show a metamagnetic behavior (spincrossover) at low temperature (1.7 *K*) as the temperature goes up it is no longer possible to observe that behavior (about 5 *K*). The magnetic behavior of this holmium intermetallic alloy as well as for other compounds of the same family is antiferromagnetic and specifically for this intermetallic alloy, Néel temperature is about 7*K*.

Índice general

Índice de figuras	XIII
Índice de tablas	XV
1. Introducción	1
1.1. Hipótesis	3
1.2. Objetivo General	3
1.2.1. Objetivos Específicos	3
2. Compuestos Intermetálicos	5
2.1. Compuestos intermetálicos R-Cu-Bi	6
2.2. Metales de transición y lantánidos	8
2.2.1. Metales de transición	8
2.2.2. Cobre	8
2.2.3. Bismuto	9
2.2.4. Lantánidos	10
3. Magnetismo	13
3.1. Momento magnético	13
3.2. Paramagnetismo	16
3.2.1. Función de Langevin	16
3.2.2. Función de Brillouin	16
3.3. Antiferromagnetismo	17
3.4. Ley de Curie-Weiss	18
3.5. Metamagnetismo o Spin Crossover	20
3.5.1. Metamagnetismo por electrón itinerante	20
3.5.2. Metamagnetismo por transición antiferromagnética	20
4. Propiedades térmicas, electrónicas y de la red	23
4.1. Calor específico	23
4.1.1. Calor específico de la red	24

ÍNDICE GENERAL

4.1.2. Calor Específico Electrónico	26
4.1.3. Anomalías del Calor Específico	26
5. Desarrollo Experimental	29
5.1. Síntesis	29
5.2. Caracterización estructural	30
5.2.1. Difracción de rayos X	30
5.2.2. Refinamiento por el método de Rietveld	31
5.3. Caracterización magnética y eléctrica	31
5.3.1. Mediciones Magnéticas	31
5.3.2. Mediciones de Calor específico	32
6. Análisis de Resultados	33
6.1. Caracterización Estructural	33
6.2. Caracterización magnética y eléctrica	35
6.2.1. Mediciones magnéticas	35
6.2.2. Mediciones de Calor Específico	41
6.3. Discusión	44
7. Conclusiones	53
A. Publicación	55
A.1. Publicación derivada de la investigación	55
B. Calor Específico Magnético	61
Bibliografía	65

Índice de figuras

6.1. Fotografía de una muestra de HoCuBi	33
6.2. Identificación de fases presentes en el difractograma	34
6.3. Representación gráfica de la celda unitaria	36
6.4. Susceptibilidad Magnética $\chi(T)$ en función de la temperatura . .	37
6.5. Inverso de la susceptibilidad magnética $\chi^{-1}(T)$	38
6.6. Magnetización en función del campo magnético a varias temperaturas	39
6.7. Magnetización normalizada versus campo magnético	40
6.8. Magnetización normalizada versus campo magnético	41
6.9. Calor específico vs Temperatura	42
6.10. Calor específico y Susceptibilidad vs Temperatura	43
6.11. Calor específico en función del campo aplicado	44
6.12. C_p/T vs T^2	47
6.13. C_m, S_m vs T	49
6.14. C_p vs T	50

Índice de tablas

2.1. Parámetros Cristalográficos de la familia RCuBi	6
2.2. Parámetros Cristalográficos de ZrBeSi	7
2.3. Parámetros Cristalográficos de LiGaGe	7
2.4. Propiedades estructurales y electrónicas de los lantánidos	11
6.1. Posiciones atómicas del compuesto HoCuBi	35
6.2. Temperatura de Debye	48
6.3. Energía	50

Introducción

Un compuesto intermetálico se puede definir como la combinación de dos o más metales fundidos que resulta en un sistema ordenado. En el caso de una aleación binaria, por ejemplo, un compuesto intermetálico será una fase intermedia entre sus dos elementos constituyentes y sus características son por tanto diferentes a la de estos precursores.

La identificación del primer material intermetálico se le atribuye al químico alemán Kart Karsten en 1939. Sin embargo, los metalúrgicos Kurnakov y Tamman fueron quienes consiguieron los mayores logros en la comprensión, estudio y desarrollo formal de dichos compuestos^[7].

Los compuestos intermetálicos ternarios han jugado un papel muy importante, en particular, aquellos que poseen tierras raras en su configuración^[40]^[20] pues se ha reportado en varios lugares que poseen propiedades magnéticas interesantes^[23]^[22]^[6]. Varios de dichos compuestos se han reportado como materiales magnéticos funcionales, es decir que sus propiedades pueden ser aplicadas en beneficio de la sociedad.

A lo largo de la historia y desde su descubrimiento, los materiales magnéticos han sido ampliamente estudiados y usados generando un gran impacto en la mayoría de los aspectos cotidianos de nuestra sociedad. Los materiales magnéticos funcionales como imanes permanentes, magnetos suaves y aleaciones de memoria de forma magnética^[15] han jugado un papel importante en el desarrollo de la sociedad moderna. En años recientes, la refrigeración magnética basada en el efecto magnetocalórico ha demostrado ser una novedosa aplicación de un material magnético funcional. Es por ello que el estudio de las propiedades magnéticas de los materiales es de suma importancia para la investigación básica y aplicada.

1. INTRODUCCIÓN

Este trabajo trata sobre la síntesis y el estudio de las propiedades electrónicas y térmicas de un sistema intermetálico ternario con tierra rara cuya composición química es HoCuBi y su presentación se hace en siete capítulos y dos apéndices. El contenido particular de los capítulos se da a continuación.

En el primer capítulo se escribe un panorama general de este documento. Se hace una breve introducción sobre los materiales intermetálicos y se mencionan las hipótesis y objetivos de dicho trabajo.

En el segundo capítulo se describe de forma más detallada lo que son los compuestos intermetálicos y los compuestos intermetálicos con tierras raras y bismuto que están reportados en la bibliografía. Además se mencionan las características de los elementos utilizados en la síntesis del material.

En el tercer capítulo se da un resumen de la teoría del magnetismo desde el momento magnético hasta los tipos de magnetismo que existen, también se mencionan la teoría necesaria para el análisis del comportamiento magnético de los resultados.

En el cuarto capítulo se menciona la teoría alrededor del calor específico, desde sus primeras teorías hasta las anomalías que pueden presentarse al hacer una medición de éste.

En el quinto capítulo se especifican de forma detallada, las condiciones y parámetros para llevar a cabo el proceso experimental para obtener dichos compuestos. Inicia con la descripción experimental de la síntesis seguida de la descripción de los métodos utilizados para realizar la caracterización estructural para finalizar con la descripción de las mediciones magnéticas y térmicas realizadas.

En el sexto capítulo se presentan los resultados logrados en la síntesis del material y el estudio estructural por medio de rayos X. Además se presentan los resultados de las mediciones magnéticas y el comportamiento del calor específico en función de la temperatura y el campo.

En el séptimo capítulo se presentan las conclusiones a las que se llegó una vez terminado el trabajo. Dichas conclusiones se enfocan en las propiedades electrónicas y térmicas del compuesto investigado.

En el primer apéndice se profundiza sobre algunos conceptos relevantes en el área para una mejor comprensión del tema.

En el segundo apéndice se muestra la publicación generada a raíz de este trabajo.

Finalmente se da un listado de las referencias bibliográficas consultadas para la realización de este trabajo.

1.1. Hipótesis

La familia de compuestos RCuBi poseen un ordenamiento antiferromagnético. Hasta ahora, en la literatura sólo se han encontrado compuestos con Eu e Yb como tierra rara es por ello que al cambiar la tierra rara por Ho se espera el ordenamiento magnético sea similar al de los demás compuestos pertenecientes a dicha familia, es decir que el comportamiento sea antiferromagnético.

1.2. Objetivo General

Este trabajo tiene por objetivo sintetizar y caracterizar las propiedades electrónicas y estructurales del compuesto CuHoBi

1.2.1. Objetivos Específicos

Síntesis: Sintetizar estos compuestos en estado sólido por horno de arco en atmósfera inerte.

Caracterización Estructural: Caracterizar la estructura cristalina haciendo uso de difracción de rayos X en el difractómetro D8 con fuente de Cu y detector de centelleo perteneciente al Instituto de Investigaciones en Materiales, en la UNAM.

Propiedades Electrónicas: Medir propiedades físicas como capacidad calorífica y magnetización, variando el campo magnético y/o la temperatura dependiendo de cada caso. Todo esto con la ayuda de un *MPMS* y un *PPMS* marca *Quantum Design*.

Compuestos Intermetálicos

A lo largo de los años, los compuestos intermetálicos que contienen tierras raras en su composición química, han sido sujetos de intensos estudios debido a sus intrigantes propiedades físicas. Además de mostrar propiedades magnéticas interesantes, también mostraron valencias mixtas, comportamientos de fermión pesado y en algunos otros casos se ha reportado superconductividad, incluyendo su coexistencia con un ordenamiento magnético de largo alcance.

Schulze^[12] y Girgis^[5] definen a los intermetálicos como compuestos de metales cuyas estructuras cristalinas son distintas a aquellas de sus precursores^[33], por lo tanto, las fases intermetálicas y las aleaciones ordenadas están incluidas. Una de las familias de compuestos intermetálicos son los sistemas ternarios RTX, donde R es una tierra rara, T es un metal de transición y X es un elemento del bloque p.

La existencia de compuestos intermetálicos y la razón de su formación representa un problema, ya conocido desde tiempos remotos en química y ciencia de los metales, cabe mencionar que no se ha resuelto del todo. Los compuestos intermetálicos se forman de acuerdo a la estabilidad termodinámica de ciertos tipos de estructuras cristalinas pero aún es difícil predecir su existencia. El equilibrio de fases se ha investigado para una cantidad pequeña en comparación con todas las posibles combinaciones ternarias RTX, además para un gran número de sistemas ternarios, sólo unos pocos compuestos han sido identificados. Gladyshevskii *et al.*^[17] estudiaron los diagramas de fase de compuestos intermetálicos en 1985 y desde entonces es bien sabido que las fases que un ternario puede tener son muchas, por ejemplo el compuesto Ce-Ni-Si de acuerdo con Bodak *et al.*^[17] presenta 21 fases.

Los compuestos intermetálicos ternarios pueden cristalizar en distintos tipos de estructuras cristalinas y esto se debe a distintos factores, ya sean geométricos, electrónicos, de número de oxidación y de enlaces químicos que corresponden a tipos de enlace iónicos, covalentes o metálicos.

2.1. Compuestos intermetálicos R-Cu-Bi

Durante los últimos 30 años se han investigado extensamente las propiedades de materiales intermetálicos con lantánidos y actínidos desde el punto de vista tanto de su aplicación como de investigación básica. Los lantánidos y actínidos son dos familias que poseen electrones en su capa f , con lo que al formar compuestos con dichos elementos, se obtienen propiedades físicas interesantes, sobretodo las propiedades electrónicas de estos materiales.

Un gran número de compuestos intermetálicos ternarios con tierras raras de fórmula general RTX se han sintetizado y estudiado. Estos estudios ha llevado a comprobar experimentalmente a lo largo de los años que estos compuestos cristalizan en diferentes tipos de estructuras como: MgCu_2 , MgAgAs , ZrOS , Fe_2P , ZrBeSi , etc. Particularmente la familia RCuBi no ha sido investigada tan a fondo pues sólo una pequeña cantidad de elementos de esta familia han sido reportados en la literatura, los elementos de dicha familia que se han encontrado, como se mencionó anteriormente, son: EuCuBi e YbCuBi . Los datos cristalográficos encontrados son mencionados en la tabla 2.1. Donde se puede observar que poseen estructuras hexagonales con distintos parámetros de red, lo cual se debe a las distintas condiciones de síntesis (en el caso de YbCuBi).

Tabla 2.1: Parámetros Cristalográficos de RCuBi - Estos son los valores de parámetros encontrados en la literatura de los elementos de la familia RCuBi

Compuesto	Tipo de Estructura	Símbolo de Pearson	a [Å]	c [Å]	Referencia
EuCuBi	ZrBeSi	$hP6$	4.622	8.536	[4]
YbCuBi^{d}	ZrBeSi	$hP6$	4.594(4)	7.928(6)	[37]
YbCuBi	LiGaGe	$hP6$	4.572(1)	7.860(1)	[25]
YbCuBi	LiGaGe	$hP6$	4.5829(9)	7.854(3)	[18]
YbCuBi^{d}	LiGaGe	$hP6$	4.5821(3)	7.8107(8)	[37]

Los compuestos con estructura cristalina del tipo ZrBeSi tienen un grupo espacial $P6_3/mmc$ (*No.* 194) con posiciones atómicas como las que se muestran en la tabla 2.2. Mientras que los compuestos con estructura cristalina del tipo LiGaGe tienen un grupo espacial $P6_3mc$ (*No.* 186) con posiciones atómicas como

las que se muestran en la tabla 2.3

Tabla 2.2: Parámetros Cristalográficos de ZrBeSi - Estos son los valores de las posiciones atómicas encontradas en la literatura de la estructura para ZrBeSi^[10]

Nombre	Elemento	x	y	z
2a	Zr	0	0	0
2c	Be	1/3	2/3	1/4
2d	Si	2/3	1/3	1/4

Tabla 2.3: Parámetros Cristalográficos de LiGaGe - Estos son los valores de las posiciones atómicas encontradas en la literatura de la estructura para LiGaGe^[10]

Nombre	Elemento	x	y	z
2a	Li	0	0	0.29
2b	Ga	1/3	2/3	0.29
2b	Ge	1/3	2/3	0.79

Según reportan Tomuschat *et al.*^[3] EuCuBi se preparó primero por reacción de los elementos pesados en cantidades estequiométricas en un crisol de alúmina encapsulado en un tubo de silicio a 1000° C, seguido de una molienda y recalentado a 1100° C. Para YbCuBi se reporta^[25,26] que se sintetiza fundiendo los elementos en crisoles de Tántalo en un horno de inducción, seguido de sinterización a 450° C. También se reporta^[18] para el caso de Yb síntesis por horno de arco con un exceso de la tierra rara como de Bi, seguido de sinterización a 600° C.

De acuerdo con Tomuschat *et al.*^[3,4] EuCuBi es un antiferromagneto a baja temperatura ($T_N = 18 K$) y sigue la ley de Curie-Weiss para altas temperaturas, con un momento magnético efectivo ($\mu_{eff} = 7.65 \mu_B$) que es menor a lo esperado para Eu^{2+} ($7.94 \mu_B$). Por otro lado, para YbCuBi^[25] reporta que la resistividad eléctrica de un perdigón sometido a cierta presión, muestra un comportamiento metálico. ($\rho_{300 K} = 0.3 m\Omega cm$). La susceptibilidad magnética es independiente a

la temperatura ($1.6 \times 10^{-4} \text{ emu/mol}$) con un incremento en la curva a bajas temperaturas atribuido a la presencia de menos del 2% de impurezas paramagnéticas de Yb^{3+} [18].

2.2. Metales de transición y lantánidos

2.2.1. Metales de transición

Alrededor de ochenta de los más de cien elementos en la tabla periódica, son metales. Un metal se define como una sustancia que tiene gran capacidad de conducción eléctrica y térmica, tiene propiedades físicas como el brillo o mejor conocido como brillo metálico y puede martillarse para obtener láminas que es una propiedad mejor conocida como maleabilidad [29].

Los metales de transición forman tres series de metales. El nombre de “transición” se da a este tipo de metales ya que presentan la característica de ser estables por sí mismos sin necesidad de reaccionar con otro elemento. Cuando su última capa de valencia le faltan electrones para estar completa, le extrae electrones a sus capas más internas. Estos metales están localizados en la parte central de la tabla periódica en los periodos 4, 5 y 6 y comprenden desde el grupo 3 hasta el grupo 12.

Los metales de transición tienen la característica de ser más densos y tener puntos de fusión por encima de los otros metales presentes en la tabla periódica. Forman aleaciones y compuestos binarios y ternarios como óxidos, nitruros, carburos, entre otros. Los materiales basados en metales de transición son muchos al igual que los métodos de preparación [32].

2.2.2. Cobre

El cobre pertenece al onceavo grupo de metales en la tabla periódica, éstos elementos se conocen como *coinage metals* cuya traducción (*metales de acuñación*) se refiere al uso que le daban a éstos metales (Cu, Ag, Au) para la fabricación de monedas. Se asocia a estos metales con las propiedades de los metales alcalinos, sobre todo porque poseen un estado de oxidación +1 (en la mayoría de los casos). Sin embargo, los metales del grupo 11 poseen una capa *d* llena que es menos efectiva, al apantallar un electrón *s* externo, en comparación con una capa *p* como es el caso de los alcalinos por lo que la primera energía de ionización

de los metales de acuñación es mucho mayor y por lo tanto su radio iónico es más pequeño que el de los metales alcalinos. Como consecuencia, poseen mayores puntos de fusión, son más duros, densos y menos reactivos que los metales alcalinos. Son capaces de adoptar estados de oxidación +1, +2, +3. También son capaces de formar complejos de coordinación. Es decir, los metales de acuñación se comportan como metales de transición. La reactividad de Cu, Ag, Au aumenta conforme se desciende en el grupo^[10].

El cobre en su forma natural es sólido, su número atómico del cobre es 29, su símbolo químico es Cu. El punto de fusión de este elemento es 1357.77 K y su punto de ebullición es de 3200 K . Su configuración electrónica es $[Ar]3d^{10}4s^1$. El cobre existe en la naturaleza y es extraído de la roca antes que el hierro, eso es debido a que es más fácil alcanzar la temperatura para su extracción^[8]. El cobre posee varias propiedades físicas que promueven su uso a nivel industrial, es el tercer metal más consumido en el mundo. Es de color rojizo y después de la plata es el elemento con mayor conductividad eléctrica ($5.797 \times 10^7\text{ m}^{-1}\Omega^{-1}$) y térmica ($4.01\text{ W/cm} \cdot \text{K}$). Es un material abundante en la naturaleza y se recicla de forma indefinida^[21].

2.2.3. Bismuto

El bismuto es un elemento de la tabla periódica cuyo símbolo es Bi, de número atómico 83 y peso atómico 208.980 y pertenece al grupo *V* de la tabla periódica. Se estima que la corteza terrestre contiene cerca del 0.00002 % de bismuto. El principal uso de este elemento está en la manufactura de aleaciones de bajo punto de fusión^[2].

Es un metal que pertenece al bloque p, está situado junto a los metaloides en la tabla periódica, este tipo de elementos tienen a ser blandos y presentan un punto de fusión bajo. En su forma natural es sólido. Su configuración electrónica es $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$. El radio atómico es de 143 pm . Presenta dos estados de oxidación: 3 y 5. Su estructura cristalina es romboédrica y su punto de fusión es 544.4 K mientras que su punto de ebullición es de 1837 K , su conductividad eléctrica es de $0.93 \times 10^6\text{ m}^{-1}\Omega^{-1}$, mientras que su conductividad térmica es de $0.0787\text{ W/(cm} \cdot \text{K)}$.

2.2.4. Lantánidos

Los lantánidos son famosos por estar presentes en compuestos con propiedades físicas asombrosas, muchos materiales en el área de física de materia condensada incluyen estos elementos con propiedades tan impactantes como superconductividad no convencional, comportamiento de fermión pesado, puntos críticos cuánticos, entre otros. Los lantánidos, junto con los actínidos, se caracterizan por tener electrones no apareados en su capa f y sus comportamientos son relacionados a las interacciones entre las funciones de onda, de alta anisotropía, de los electrones f .

Las aleaciones intermetálicas que poseen iones magnéticos muestran diversos tipos de comportamiento dependiendo de las interacciones entre los momentos magnéticos. En particular, en la serie de los lantánidos, los electrones $4f$ están profundamente integrados al átomo y su función de onda no se extiende muy lejos. Lo cual implica que la mayoría de los materiales que contienen iones lantánidos exhiben magnetismo localizado con momentos magnéticos que son normalmente cercanos a los valores de ion libre.

No es de sorprender que los lantánidos posean propiedades similares ya que están directamente relacionadas con su estructura atómica. A continuación, en la tabla 2.4 se muestra la configuración electrónica de los lantánidos.

Tabla 2.4: Propiedades Estructurales y electrónicas de los lantánidos -
 Estos son los valores de parámetros encontrados en la literatura de los lantánidos ^[24]

Elemento	Z	A	Configuración		Radio / pm		Estructura Cristalina	Parámetros		
			Electronica		Iónico	Metálico		a/pm	c/pm	c/a
Itrio	Y	39	89	$(4d5s)^3$	88.0	180.1	hcp	364.8	573.2	1.571
Lantano	La	57	139	$4f^0(5d6s)^3$	106.1	187.9	dhcp	377.4	1217.1	3.225
Cerio	Ce	58	140	$4f^1(5d6s)^3$	103.4	182.5	fcc	516.1	—	—
Praseodimio	Pr	59	141	$4f^2(5d6s)^3$	101.3	182.8	dhcp	367.2	1183.3	3.222
Neodimio	Nd	60	144	$4f^3(5d6s)^3$	99.5	182.1	dhcp	365.8	1179.7	3.225
Prometio	Pm	61	145	$4f^4(5d6s)^3$	97.9	181.1	dhcp	365	1165	3.19
Samario	Sm	62	150	$4f^5(5d6s)^3$	96.4	180.4	rhomb	362.9	2620.7	7.222
Europio	Eu	63	152	$4f^7(5d6s)^2$	95	204.2	bcc	458.3	—	—
Gadolinio	Gd	64	157	$4f^7(5d6s)^3$	93.8	180.1	hcp	363.4	578.1	1.591
Terbio	Tb	65	159	$4f^8(5d6s)^3$	92.3	178.3	hcp	360.6	569.7	1.580
Disproσιο	Dy	66	163	$4f^9(5d6s)^3$	80.8	177.4	hcp	359.2	565.0	1.573
Holmio	Ho	67	165	$4f^{10}(5d6s)^3$	89.4	176.6	hcp	357.8	561.8	1.570
Erbio	Er	68	167	$4f^{11}(5d6s)^3$	88.1	175.7	hcp	355.9	558.5	1.569
Tulio	Tm	69	169	$4f^{12}(5d6s)^3$	86.9	174.6	hcp	355.8	555.4	1.570
Yterbio	Yb	70	173	$4f^{14}(5d6s)^2$	85.8	193.9	fcc	548.5	—	—
Lutecio	Lu	71	175	$4f^{14}(5d6s)^3$	84.8	173.5	hcp	350.5	554.9	1.583

El Ho, cuyo número atómico es 67, es un lantánido sólido con brillo metálico. Es uno de los elementos más escasos de la serie lantánida, es suave y maleable. Su punto de fusión alcanza los 1474 °C, su punto de ebullición 2700 °C y su densidad es 8.79 g/cm³. A pesar de que es estable a temperatura ambiente, el holmio se corroe cuando es sometido en alta temperatura y humedad. Su óxido es amarillento y reacciona lentamente con agua y se disuelve en ácidos débiles. Cabe mencionar que este elemento posee una de las más altas propiedades magnéticas

2. COMPUESTOS INTERMETÁLICOS

pero tiene poco uso comercial^[19].

3.1. Momento magnético

El magnetismo que exhiben los materiales es consecuencia de los momentos magnéticos asociados a los átomos que constituyen al material, así como de las interacciones que suceden entre dichos momentos.

Del electromagnetismo clásico recordamos que si tenemos una espira de corriente eléctrica, se generará un momento magnético. Una corriente eléctrica se genera por el movimiento de una o más cargas eléctricas y esas cargas tendrán una masa. Así pues, existe un movimiento orbital de masa así como de carga en todas las espiras de corriente y por lo tanto el momento magnético estará ligado con el momento angular.

Refiriéndonos al caso de los átomos, el momento magnético μ se asocia con los electrones que orbitan alrededor de un núcleo y de hecho dicho momento magnético tendrá la misma dirección y sentido que el vector angular y cuya magnitud es proporcional al momento angular \mathbf{L} . El momento magnético, por tanto, se define como $\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{L}$ donde γ es el radio giromagnético. El momento magnético se mide en unidades de magnetones de Bohr (μ_B)

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.27 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$$

Sin embargo, el electrón tiene también un momento angular de espín que se puede considerar originado por la rotación del electrón respecto su propio eje y para poder describir el origen del magnetismo, se tiene que considerar el movimiento orbital y de espín de los electrones y la interacción entre ellos. El número cuántico asociado al momento angular orbital total de un átomo dado se

3. MAGNETISMO

puede definir como

$$L = \sum_i l_i$$

Mientras que el número cuántico asociado al momento de espín total está dado por la relación

$$S = \sum_i s_i$$

Donde i es un índice que indica el número de electrones en una capa incompleta mientras que l_i y s_i son los números cuánticos asociados a los momentos angulares de órbita y de espín respectivamente del i -ésimo electrón. \mathbf{L} y \mathbf{S} se combinan para dar lugar al momento angular total $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. De ahí que el momento magnético se pueda considerar como $\boldsymbol{\mu} = \gamma\mathbf{J}$. Entonces, el número cuántico asociado al momento angular total será de la forma $J = L \pm S$.

El número cuántico en caso de que los iones tengan un acoplamiento espín órbita se da de acuerdo a las reglas de Hund. Las reglas de Hund predicen la configuración electrónica de un estado base. El momento magnético de un ión se puede estimar asumiendo que sólo su estado base está poblado. En tales casos, las reglas de Hund predicen los valores para L , S y J . Dichas reglas dicen lo siguiente:

Regla 1 El término con valor de multiplicidad máximo se encontrará en la más baja energía

Regla 2 Teniendo una multiplicidad dada, el término con el mayor valor de L , será el de más baja energía

Regla 3 Los átomos con capas llenas a un nivel menor que la mitad tendrán un valor para J igual a $L - S$, mientras que aquellos átomos que tengan la capa llena a más de la mitad tendrán un valor para J de $L + S$.

Para un átomo dado, uno normalmente conoce el número de electrones de la capa más externa. Por ejemplo, en el caso del Nd^{3+} que tiene tres electrones en su capa más externa que es la $4f$. Los electrones f tienen $l = 3$ y $m_l = -3$ a 3 , para un total de $2l + 1$ orbitales, es decir 7. Los electrones de la capa $3f$ ocuparán estados para $m_l = -3, -2, -1$ con espín para arriba. Lo cual implica que $L = |-3 - 2 - 1| = 6$ y $S = 1/2 + 1/2 + 1/2 = 3/2$ por lo que $J = L - S = 9/2$ ya que el ion tienen una capa menos llena que la mitad.

Como las reglas de Hund predicen el estado base, el momento magnético de un ion puede estimarse suponiendo que sólo su estado base está poblado. Para altas temperaturas en una región paramagnética, el momento magnético efectivo será:

$$\mu_{eff} = p_{eff}\mu_B = g_J\sqrt{J(J+1)}\mu_B$$

donde g_J es llamado el factor de Landé y se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Para el Nd^{3+} el valor para $p_{eff} = 3.62$ que se puede comparar con el valor experimental obtenido a partir de las mediciones experimentales de M vs. T .

El momento magnético por unidad de volumen está definido como la magnetización (M)^[39]. Para un material cuya magnetización sea linealmente dependiente del campo y en el que el vector de inducción magnética \mathbf{B} , y el campo aplicado H , guardan una relación lineal, la susceptibilidad magnética se define como

$$\mathbf{M} = \chi\mathbf{H}$$

De tal forma que la susceptibilidad magnética representará el momento magnético inducido por acción del campo magnético, por unidad de volumen.

Una de las inquietudes, a lo largo de la historia, surgió al estudiar el comportamiento de los materiales sometidos a un campo magnético y después de varias investigaciones se llegó a que dicho comportamiento está en función de la presencia o ausencia de electrones desapareados en los átomos que lo constituyen. Y así fue como se descubrieron los tipos de magnetismo que se conocen.

Un átomo que sólo tiene electrones apareados no tendrá un momento magnético, a menos que se le someta a un campo magnético externo, lo cual dará lugar a una magnetización negativa y por lo tanto tendremos un material *diamagnético*. Aquel material que tenga átomos con electrones desapareados, tendrá momentos magnéticos orientados aleatoriamente y al ser sometidos a un campo magnético externo, se tratarán de alinear con el campo dando lugar a los materiales *paramagnéticos*.

3.2. Paramagnetismo

3.2.1. Función de Langevin

El paramagnetismo se describe de forma semiclásica por medio de la función de Langevin

$$L(y) = \frac{\langle \mu_z \rangle}{\mu_B}$$

donde $y = \mu_B B / k_B T$. Si definimos la magnetización de saturación M_s como el valor máximo de la magnetización que se obtiene cuando los momentos magnéticos están alineados, entonces será proporcional al número de momentos magnéticos por unidad de volumen. En el límite cuando los campos son bajos, la función de Langevin demuestra que la susceptibilidad es inversamente proporcional a la temperatura, lo cual se conoce como *ley de Curie*.

3.2.2. Función de Brillouin

En la mayoría de los casos, se mide la magnetización de un compuesto como función de su temperatura (T) y del campo magnético (B). Para el caso especial de momentos sin interacción, la magnetización es:

$$M = M_s B_J(y)$$

donde,

$$M_s = n g_J \mu_B J$$

y $B_J(y)$ es la función de Brillouin que se define como:

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}y\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{y}{2J}\right)$$

Para el caso de una y pequeña, o un campo B pequeño o una T grande, uno puede establecer que:

$$B_J(y) = \frac{(J+1)y}{3J} + O(y^3).$$

Entonces en el límite cuando T es muy grande, la susceptibilidad magnética $\chi = \frac{M}{H}$ será:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{n\mu_0\mu_{eff}^2}{3k_B T} = \frac{C}{T}$$

Siendo μ_{eff} el momento magnético efectivo. La ecuación anterior, muestra que a valores grandes de T , la susceptibilidad magnética es inversamente proporcional a la temperatura, que es mejor conocido como la *Ley de Curie*. Ajustando χ vs. T a la ley de Curie, se puede obtener μ_{eff} suponiendo que existe una densidad n de momentos magnéticos. Se puede hacer una comparación al μ_{eff} calculado, para determinar el valor de J para el estado base.

La ley de Curie establece que para un material paramagnético la susceptibilidad es inversamente proporcional a la temperatura. Si hacemos una gráfica del inverso de la susceptibilidad en función de su temperatura, obtendremos una línea recta que intercepta con el origen, si ahora las abscisas las tomamos como χT se verá un comportamiento constante (independiente de la temperatura).

No todos los materiales se rigen por la ley de Curie, por ejemplo los materiales *ferromagnéticos*, que presentan una magnetización espontánea aún en ausencia de campo aplicado. Otro ejemplo son los materiales *antiferromagnéticos*, en los que existe una constante interacción negativa entre los momentos magnéticos presentes en el material, de forma que la configuración más estable, se logra cuando los momento de los vecinos más próximos se arreglan forma antiparalela uno respecto al otro. Finalmente se encuentran los materiales *ferrimagnéticos* quienes de igual forma que los materiales ferromagnéticos tienen magnetizaciones permanentes y de igual forma que los materiales antiferromagnéticos tienen un ordenamiento antiparalelo, sin embargo los momentos magnéticos no consiguen tener la misma intensidad por lo que al ser antiparalelos pero no de la misma magnitud, resulta una pequeña magnetización.

3.3. Antiferromagnetismo

En resumen, el origen del magnetismo recae en los movimientos orbital y de espín de los electrones y de su interacción entre ellos. La mejor forma de conocer los diversos tipos de magnetismo es analizando su respuesta ante campos magnéticos. El comportamiento magnético de los materiales se puede clasificar como:

- Diamagnetismo.
- Paramagnetismo.

3. MAGNETISMO

- Ferromagnetismo.
- Ferrimagnetismo.
- Antiferromagnetismo.

Los dos primeros son aquellos que no exhiben interacciones magnéticas colectivas y no son magnéticamente ordenados. Los restantes tres, exhiben un ordenamiento magnético de largo alcance por debajo de una temperatura crítica^[27].

En un antiferromagneto, los espines están ordenados en un arreglo antiparalelo con momento magnético neto igual a cero a una temperatura por debajo del ordenamiento o mejor llamada temperatura de Néel^[16]. Se podría pensar a un antiferromagneto como dos redes idénticas de iones magnéticos, una de estas redes será espontáneamente magnetizada por debajo de cierta temperatura crítica llamada Temperatura de Néel (T_N), el segundo conjunto de iones magnéticos será de igual forma magnetizado pero en dirección contraria a la primera red. Como resultado, los antiferromagnetos no poseen una magnetización espontánea y su respuesta a campos magnéticos externos a una temperatura fija es similar a la de un material paramagnético, la susceptibilidad es pequeña y además positiva. La dependencia de la susceptibilidad con la temperatura es similar a la de un paramagneto, pero debajo de la T_N decrece conforme lo hace la temperatura^[34].

3.4. Ley de Curie-Weiss

La teoría de momentos localizados de Weiss puede ser aplicada a materiales antiferromagnéticos. La teoría fue inicialmente trabajada por Néel, quien demostró que la dependencia de la susceptibilidad con la temperatura podía ser explicada por el ordenamiento magnético que hoy en día es conocido para los materiales antiferromagnéticos.

Antes de la publicación del trabajo de Néel^[28], ya era conocida empíricamente la dependencia de la susceptibilidad con la temperatura. Por encima de la temperatura de Néel, la ecuación que ajustaba con la susceptibilidad era:

$$\chi = \frac{C}{T - (-\theta)}$$

La susceptibilidad tiene una dependencia Curie-Weiss con la temperatura pero un valor negativo de θ . Cabe mencionar que θ es proporcional a γ , es decir

a la constante de campo molecular, por lo que un valor negativo para θ , sugiere la existencia de un campo molecular de Weiss negativo, lo cual genera que los momentos estén ordenados antiparalelamente^[16].

Por encima de la temperatura de Néel, T_N , se puede usar la ley de Curie para obtener una expresión de la susceptibilidad. Dicha ley nos dice que $\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T}$ y despejando podemos obtener que $M = \frac{HC}{T}$. Recordando que un antiferromagneto se puede ver como dos subredes, podemos aplicar para cada una de ellas la teoría, por lo que se obtendría para cada una de ellas que:

$$M_{A,B} = \frac{C'(H - \gamma M_{B,A})}{T}$$

Siendo H el campo externo aplicado. La magnetización total será la suma de ambas magnetizaciones $M = M_A + M_B$ y se obtendrá finalmente que:

$$M = \frac{2C'H}{T + C'\gamma}$$

Por lo que la susceptibilidad quedará de la forma:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{2C'}{T + C'\gamma} = \frac{C}{T + \theta}$$

Que es la ecuación de Curie-Weiss con valores negativos de θ , como era de esperarse.

Justo a la temperatura de Néel, no habrá campo magnético externo y entonces la ecuación se transforma en:

$$M_A = \frac{-C'\gamma M_B}{T_N} = \frac{-\theta M_B}{T_N}$$

pero como M_B será de la misma magnitud pero de sentido contrario, $M_A = -M_B$ y por lo tanto $\theta = T_N$.

Con esta teoría de Weiss, la temperatura de Néel será igual a un valor de θ obtenido de la gráfica del inverso de la susceptibilidad contra la temperatura.

En realidad la Ley de Curie Weiss establece tres casos para la identificación del tipo de material:

$\theta = 0$ En este caso tendremos un material paramagnético

$\theta < 0$ Aquí estaremos hablando de un material antiferromagnético

$\theta > 0$ Finalmente este caso será para un ferromagneto.

3.5. Metamagnetismo o Spin Crossover

Un material metamagnético es aquel que al estar sometido a un campo magnético externo muestra un cambio repentino en la magnetización a medida que el campo magnético externo presenta un pequeño cambio. Este fenómeno posee distintas causas físicas, dependiendo del tipo de metamagnetismo que esté presente, se puede clasificar a grandes rasgos en dos tipos:

- Electrón itinerante
- Transición antiferromagnética

3.5.1. Metamagnetismo por electrón itinerante

Existen muchos materiales reportados en la literatura que exhiben una transición de primer orden generada por parámetros externos, ya sea campo magnético, temperatura o presión, así como también parámetros internos como el campo de intercambio y la composición.

Las transiciones de primer orden que se dan entre un estado no magnético y un estado ferromagnético reciben el nombre de transición metamagnética por electrón itinerante. Algunos ejemplos de estos compuestos son las fases de Laves, dentro de las cuales están los compuestos YCo_2 y LuCo_2 .

3.5.2. Metamagnetismo por transición antiferromagnética

En los materiales antiferromagnéticos un cambio repentino de una red antiparalela a una subred paralela puede ocurrir cuando se le aplica un campo magnético capaz de superar el acoplamiento antiferromagnético entre las dos subredes. Éste fenómeno es llamado transición metamagnética por transición antiferromagnética^[35]. En algunos casos, existen transiciones parciales escalonadas.

Un metamagneto será entonces un antiferromagneto que bajo la aplicación de un campo magnético puede tener una transición de fase magnética de primer orden a un estado con momento magnético más grande. Los materiales magnéticos que pueden exhibir transiciones inducidas por campo magnético se pueden

dividir en dos clases **a)** Los que son altamente anisotrópicos: Caracterizados generalmente por simples reversiones de las direcciones locales de espín. **b)** Los isotrópicos o débilmente anisotrópicos: Normalmente existe una rotación de las direcciones locales de espín.

Los materiales antiferromagnéticos con pequeña anisotropía magnética puede mostrar una transición que se denomina *spin flop* en la que el momento magnético colineal antiparalelo rota a una dirección perpendicular al campo aplicado de tal forma que aproximadamente se preserva la estructura colineal. Este tipo de transición metamagnética es comúnmente encontrado en compuestos con gadolinio.

El otro tipo de transición metamagnética es la denominada *spin flip*. Esta transición se encuentra de igual forma en materiales antiferromagnéticos con fuerte anisotropía magnética. En este caso, se lleva a cabo una simple transición de un escalón del estado antiferromagnético a un estado ferromagnético forzado (saturación magnética). Un ejemplo es el compuesto TbCu_2 , en el que los momentos del terbio forman una estructura colineal antiferromagnética con momentos alineados en la dirección a . Si el campo se aplica a lo largo de esta dirección ocurre una transición *spin flip* cuando el valor del campo magnético externo aplicado alcanza un valor de $2T$.

Cabe mencionar que un metamagneto puede presentar más de una transición de fase a baja temperatura y un número de transiciones que ocurren pueden cambiar con (T) la temperatura. Dependiendo del material y de las condiciones experimentales, el metamagnetismo puede asociarse con una transición de primer orden, un transición de fase continua en un punto crítico o transiciones por encima del punto crítico que no involucran una transición de fase.

En este trabajo se muestra una transición metamagnética al estudiar el comportamiento de la magnetización en función del campo aplicado a una temperatura fija.

Propiedades térmicas, electrónicas y de la red

4.1. Calor específico

El estudio del calor específico es de suma importancia para determinar las propiedades físicas de materiales, entre ellas en nuestro caso las características magnéticas del sólido. El estudio de la capacidad calorífica se remonta a los tiempos de Dulong y Petit^[1,11], la experimentación concluye en aquellos tiempos que el calor específico de la mayoría de los sólidos a temperatura ambiente es de $24.9 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, y es una constante que está relacionada con el número de grados de libertad y con la constante k_B , la constante de Boltzmann. Esto se demuestra a partir del teorema de equipartición, en el que cada átomo puede verse como un oscilador independiente con una energía cinética promedio de $\frac{3}{2}k_B T$ y una energía potencial igual promedio. El promedio de la energía total por mol será entonces $3Nk_B T$ en donde N es el número de Avogadro. La capacidad calorífica entonces esta dada por $C_v = 3Nk_B = 3R$ donde $R = Nk_B$ es la constante de los gases. El calor específico clásico entonces es de la siguiente forma:

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = 3Nk_B T = 3R$$

Con el advenimiento de teorías más detalladas, como la teoría cuántica, se formularon dos modelos teóricos: Einstein y posteriormente Debye, a partir de dichos modelos, se llega a la conclusión que el calor específico es dependiente de la temperatura, el cual decrece conforme disminuye la temperatura. El modelo de Einstein, considera que un sólido cristalino se comporta como un oscilador armónico que sigue la ley de Hook y que puede vibrar en las tres dimen-

siones del cristal, con el mismo valor de la constante de Hook, en este modelo, una vez calculada la energía total del sistema, con los resortes hipotéticos vibrando a la misma frecuencia, se obtiene la energía del sistema y a partir de ahí, la capacidad calorífica, y se puede determinar la dependencia con la temperatura. La capacidad calorífica a temperatura cero tendrá un valor nulo. Este resultado que predice el modelo de Einstein queda perfectamente explicado con la descripción mecánico-cuántica para el cálculo de la energía.

Subsecuentemente, surge un modelo teórico más detallado, el de Debye, el cual considera que ahora los resortes que conforman la estructura cristalina bajo estudio, vibran u oscilarán a frecuencias diferentes. La energía total del sistema se puede calcular detalladamente. Varias formas de resolver la energía total del sistema, nos proporcionan diferentes aproximaciones dependiendo de la solución y del margen de temperatura apropiado. Lo anterior nos permite obtener expresiones teóricas simples o más complicadas dependiendo de la temperatura en que se aplique el modelo. En adición a este modelo es posible determinar que la capacidad calorífica de un sólido dependerá de la dimensionalidad del sistema; un sólido unidimensional presentará un calor específico independiente de la temperatura, un sólido bidimensional otra diferente característica, pero en el caso de un sólido tridimensional se tendrá como resultado que el calculo teórico de un sistema tridimensional “real” seguirá perfectamente el experimento.

Asimismo, también se puede llegar a analizar un sistema n dimensional y ser posible por tanto considerar teóricamente diferentes tipos de sistemas. El modelo de Debye por tanto incrementa el número de posibilidades de estudio. Además, cabe aclarar que también es posible calcular, con gran precisión, la temperatura máxima que puede soportar el sólido, esto es la temperatura de Debye, la que nos indica la máxima frecuencia de vibración que puede soportar un sólido antes de romperse o destruirse.

4.1.1. Calor específico de la red

Las vibraciones cuantizadas de una red toman el nombre de fonones. Debye tuvo éxito al explicar el comportamiento del calor específico debido a las vibraciones de la red a todas las temperaturas^[36]. La suposición principal en el modelo de Debye consiste en que el sólido puede ser tratado como un sólido elástico continuo e isotrópico para todos los modos posibles de vibración. Dicha suposición funciona perfectamente a todas las temperaturas, y en particular su aplicación a bajas temperaturas da muy buenos resultados, similares a la parte del experimento. En

este intervalo de temperaturas las longitudes de onda de los modos de vibración de baja energía son más grandes que la distancia interatómica para k pequeñas y entonces los cristales tienden al continuo. Para valores de k pequeños, todos los sólidos tienen fonones acústicos que tienen una cierta relación de dispersión. Cabe señalar que debido a este modelo también, se pueden determinar los modos normales de vibración acústicos y ópticos.

$$\omega = ck$$

Para el cálculo de la densidad de los modos de dichos fonones se utiliza la siguiente expresión:

$$D(\omega) = \frac{V\omega^3}{2\pi^2c^3}$$

lo cual nos lleva al resultado de Debye.

$$C_v = 9nR \left(\frac{T}{\Theta_D^3} \right) \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = 9nR \left(\frac{T}{\Theta_D^3} \right) D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)$$

donde n es el número de átomos por unidad fórmula, $x_D = \Theta_D/T$, y Θ_D es la temperatura de Debye que corresponde a la frecuencia de corte. De acuerdo con el modelo de Debye los modos por encima de la frecuencia $k_B\Theta_D/\hbar$ no están permitidos. $D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)$ es mejor conocida como la integral de Debye.

En el caso cuando $T \ll \Theta_D$

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5} \left(\frac{nR}{\Theta_D^3} \right) T^3 = \beta T^3$$

donde $\beta = (1943.7n/\Theta_D^3) J/mol \cdot K^4$ con Θ_D en K . La ecuación anterior es mejor conocida como la ley de Debye (T^3). Dicha ley ajusta muy bien para bajas temperaturas pero no tan bien para altas temperaturas debido a la suposición que el modelo toma sobre $D(\omega)$. A pesar de todo con una ligera aproximación se puede llegar a la teoría de Dulong Petit.

Los modelos de Debye y Einstein indican que las vibraciones de un sólido son debidas a la vibraciones cuantizadas de un gas interno de fonones acoplado al sistema electrónico. Sin embargo, la determinación del calor específico para un gas de electrones como un metal no se puede caracterizar de esta manera con estos dos modelos. Por tanto es conveniente en este caso incluir las contribuciones electrónicas que dan lugar a la densidad de estados electrónicos, como ocurre en un metal. La parte de la densidad de estados electrónicos que da lugar a la contribución en el calor específico es la cercana al borde de la superficie de

Fermi. Una forma aproximada simple de calcular la capacidad calorífica sería considerar la contribución electrónica cercana a la temperatura de Fermi, esto sería N_K más la temperatura específica del material. Con esta aproximación se puede obtener y con bastante precisión la contribución de la capacidad calorífica. Sin embargo debemos hacer notar que en un metal la contribución electrónica para la capacidad calorífica se determina con total precisión y el cálculo no dará el comportamiento como una expresión lineal que depende de la densidad electrónica y de la temperatura.

4.1.2. Calor Específico Electrónico

La contribución electrónica al calor específico es muy pequeña para altas temperaturas, sin embargo toma valores importantes y significativos los que se obtienen a bajas temperaturas ya que los electrones contribuyen poco por tener su masa muy pequeña. En un metal sólo los electrones cercanos al nivel de Fermi contribuyen al calor específico. El número efectivo de electrones en este intervalo de energía es proporcional a T y cada electrón en esta región contribuye aproximadamente un valor de $\frac{3}{2}k$ al calor específico. Al ser el calor específico linealmente proporcional a T , obtenemos

$$C_v = \gamma T$$

donde γ es la constante de Sommerfeld y toma valores de:

$$\gamma = \frac{m}{\hbar} N^{1/3} \left(\frac{\pi V_m}{3} \right)^{2/3} k_B^2$$

Para el Cu, por ejemplo, $V_m \approx 7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ que corresponden a $\gamma = 0.5 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$. Entonces la contribución a baja temperatura del calor específico total puede ser expresado como:

$$C_v = \gamma T + \beta T^3$$

4.1.3. Anomalías del Calor Específico

El calor específico de una sustancia generalmente decrece conforme la temperatura decrece. Sin embargo en muchos materiales pueden existir anomalías a diferentes temperaturas que son debidas a las características del material bajo estudio. Algunas anomalías no pueden ser adjudicadas a la estructura electrónica o a la red cristalina. En esos casos pueden ocasionar un efecto mejor conocido

como anomalía Schottky, la cual se debe a una resonancia electrónica entre dos niveles energéticos que dan lugar a una transferencia electrónica a bajas temperaturas, generalmente esta resonancia ocasiona un salto en el calor específico.

Este proceso, interesante en sí, es frecuentemente observado en materiales electrónicos a bajas temperaturas, sin embargo en nuestro estudio no lo consideraremos más. Nos concretaremos a las características anómalas observados en nuestro material a temperaturas que tienen que ver con un cambio termodinámico debido a una transición magnética a temperaturas del orden de 5-10 K. La figura 6.11 nos muestra el resultado de las medidas del calor específico como función del campo magnético aplicado. Nótese en esta figura que en ausencia de campo la anomalía presenta un tamaño notable y disminuye conforme el campo se incrementa. Un campo magnético del orden de 9 Teslas ocasiona que la anomalía observada desaparezca. Por otra parte con el estudio del calor específico y la reducción del salto es posible obtener un valor cuantitativo de la energía requerida para anular la transición antiferromagnética. Es interesante, que con esta observación se logre hacer un cálculo cuantitativo de la energía que es requerida para destruir la anomalía. En este caso, primero debemos considerar que esta anomalía se debe a una interacción de tipo antiferromagnética, en donde el arreglo de espines es en orden antiparalelo y la interacción es del tipo directo; una interacción de intercambio directo. Estas interacciones de intercambio son nada menos y nada más las debidas a interacciones electrostáticas que surgen de cargas del mismo signo y en distancias relativamente cortas; las interacciones decrecen en función de la separación.

El origen del intercambio se puede estimar simplemente considerando dos cargas separadas espacialmente distancias r_1 y r_2 , y en donde las funciones de onda de los dos estados se pueden escribir como un producto $\phi_a(r_1)$ y el segundo electron, $\phi_b(r_2)$, por tanto la función conjunta será el producto $\phi_a(r_1)\phi_b(r_2)$. El producto no obedece simetría de intercambio (Para mayor detalles, ver Blundell Magnetism in condensed matter). Como punto final de esta interacción de intercambio observamos que la energía total del sistema se puede calcular de acuerdo al Hamiltoniano: $H = -2JS_1.S_2$. Si $J = 0$ el triplete $S = 1$ es favorecido y si $J < 0$, entonces $S = 0$. Este es el caso simple para dos electrones, el caso complicado se obtiene para un sistema de muchos cuerpos y no resulta trivial. En este sistema de muchos cuerpos, La descripción total de la energía se logra obtener con el llamado Hamiltoniano de Heisenberg, y se escribe como $H = -2\sum_{i,j}^J S_i.S_j$. Con base a las características de nuestro sistema la interacción más probable será una interacción de intercambio directa. En este caso para un sistema magnético el traslape de orbitales el intercambio se puede llevar de varias formas, dependiendo del tipo de metales. Por ejemplo en sistemas que contengan tierras raras los elec-

4. PROPIEDADES TÉRMICAS, ELECTRÓNICAS Y DE LA RED

trones f se encuentran fuertemente localizados y muy cercanos a la coraza nuclear lo cual ocasiona que con muy poca probabilidad los orbitales f estén extendidos o polarizados por electrones d . Debido a esto las interacciones no serán muy extendidas y las interacciones no serán muy significativas. Lo anterior significa que una interacción de intercambio directo es muy poco probable, sin embargo en nuestro compuesto es probable que la existencia de antiferromagnetismo sea muy probablemente debido a los otros átomos.

Por tanto ahondando en nuestro sistema también debemos considerar que en compuestos como el estudiado aquí la interacción ente iones magnéticos puede ser mediada por los electrones de conducción, que darían lugar a una interacción de intercambio tipo indirecta. En este caso la interacción indirecta podría estar mediada por aquella conocida como RKKY (*Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida*), el acoplamiento en este caso estará dado por la ecuación $J_{RKKY}(r) \propto \cos(2k_F r)/r^3$.

En orden para determinar cuantitativamente la energía de interacción usando nuestra medida del calor específico, la ecuación de ajuste será: $C(T) = C_0 + A \exp(-\Delta/k_B T)$, donde C_0 y A son constantes que ajustan el nivel de las curvas y el argumento de la exponencial, E es la energía de Heisenberg, k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura.

Desarrollo Experimental

En este capítulo, se presenta el desarrollo experimental de la tesis, los equipos implementados para el análisis de la muestra, las condiciones de síntesis y las precauciones que se tomaron para la síntesis y el estudio del compuesto.

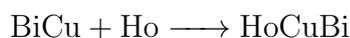
5.1. Síntesis

Muestras policristalinas fueron preparadas usando un horno de tres arcos. La síntesis se llevó a cabo en dos etapas, la primera reacción se realizó para caracterizar las posibles pérdidas de bismuto, ya que es normal que en reacciones de este tipo con hornos de arco se tenga una pérdida de este material. Por tanto una reacción previa fue necesaria de forma que las pérdidas de bismuto fueran mínimas y cuantificadas al momento de realizar la síntesis final. Esto es muy importante ya que con horno de arco el bismuto puede ser dispersado dentro de la cámara de combustión debido al bajo punto de fusión, ($271.4\text{ }^{\circ}\text{C}$) en comparación tanto del Cu ($1085\text{ }^{\circ}\text{C}$) y del Ho ($1474\text{ }^{\circ}\text{C}$).

El procedimiento fue el siguiente: Inicialmente se pesaron dos reactivos (cobre y bismuto) en cantidades estequiométricas y fueron molidos en mortero de ágata usando acetona para facilitar la homogeneización de la mezcla. Una vez concluida la molienda se procede a compactar los polvos con una prensa hidráulica uniaxial a presiones de 2 MPa , con esto se logra obtener pastillas compactadas de 6 mm de diámetro. Estas a su vez se colocan en tubos de cuarzo sellados al vacío con presión aproximada de $4 \times 10^{-5}\text{ mbar}$ y fueron sellados de tal forma que no exista contaminación de oxígeno. Se sigue con el tratamiento térmico que consiste en mantener una temperatura de $630\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante 24 horas, seguido de una disminución de la temperatura a una razón de $0.8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.



Posteriormente, una vez obtenido el compuesto inicial BiCu, se pesaron todos los reactivos en cantidades estequiométricas para ser colocados en un crisol de cobre dentro del horno de arco. Así mismo, la cámara del horno de arco fue evacuada hasta una presión de 20 *mmHg* y posteriormente llenada con atmósfera inerte (Ar). El proceso de evacuado y llenado se lleva varias veces, un mínimo de tres veces. La fusión del Zr se realiza con el propósito de garantizar una atmósfera libre de oxígeno pues el zirconio actúa como un recolector de oxígeno (*getter*).



Las muestras fueron fundidas varias veces para garantizar la homogeneidad. Cabe mencionar la corriente que se ocupó durante la síntesis fue no mayor a 50 A con la finalidad de evaporar la menor cantidad de los compuestos.

5.2. Caracterización estructural

5.2.1. Difracción de rayos X

Después de haber realizado la síntesis por horno de arco, se llevaron a cabo mediciones con la finalidad de conocer la estructura del material, razón por la cual la muestra fue estudiada bajo difracción de rayos X. El equipo empleado para tales fines fue un difractómetro marca *Siemens*, modelo *D5000* con una fuente de Co y dos monocromadores cada uno en un extremo, el detector de dicho difractómetro es de centelleo y la medición tuvo una duración de 8 h. Los patrones de difracción generados fueron registrados desde 10° hasta 120° en 2θ bajo la geometría Bragg-Brentano.

Con el propósito de identificar las fases presentes en los patrones de difracción en el compuesto, se llevó a cabo un análisis comparativo con la base de datos *International Centre for Diffraction Data* (ICDD-PDF-2) acoplada al programa computacional *Match!* para reconocer las posibles estructuras de las fases presentes.

5.2.2. Refinamiento por el método de Rietveld

Una vez identificadas las posibles fases presentes, se efectuó un refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld. El refinamiento se llevó a cabo con el software libre *GSAS-II*^[38] para *Mac OsX*. Los datos de las posiciones atómicas, parámetros de celda y estructura, fueron obtenidos además de las bases de datos ya mencionadas, de *COD: Crystallograpy Open Database*^[14] así como de *Springer Materials*^[30].

5.3. Caracterización magnética y eléctrica

Al haber concluido la caracterización estructural, se procedió a realizar la caracterización de las propiedades magnéticas y eléctricas de los compuestos.

5.3.1. Mediciones Magnéticas

En primera instancia, se midieron las propiedades magnéticas, que consistieron en el estudio de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, así como de la magnetización en función del campo aplicado a una temperatura constante. Dichas mediciones fueron efectuadas en un magnetrómetro MPMS¹ tipo SQUID² marca Quantum Design, capaz de realizar mediciones desde los 1.7 *K* hasta los 300 *K*, con campos magnéticos de hasta 5 *T*.

Las mediciones de susceptibilidad fueron efectuadas bajo la modalidad de enfriamiento en ausencia de campo magnético mejor conocido como ZFC, por sus siglas en inglés, *Zero field Cooling*, como su nombre lo indica se enfría la muestra en ausencia de campo magnético, en este caso, las muestras se enfriaron hasta 1.7 *K*, una vez estable la temperatura del sistema se le aplica un campo magnético externo (100 *Oe*) y se inicia la secuencia de calentamiento y se empieza a hacer la adquisición de datos, de esta forma la magnetización se mide como una función de la temperatura hasta temperatura ambiente. Posterior a esta modalidad, se aplicó la modalidad mejor conocida como FC o *Field Cooling*, que como su nombre lo indica, se enfría la muestra en presencia de campo magnético aplicado y al ir bajando la temperatura la adquisición de datos se lleva a cabo.

¹MPMS por sus siglas en inglés: *Magnetic Propeties Measurement System*.

²Por sus siglas en inglés: *Superconducting QUantum Interference Device*.

5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para las mediciones de magnetización en función del campo, se fijaron distintas temperaturas desde 1.7 K hasta 50 K y se empezó a hacer un ciclo desde 0 hasta 5 T y de regreso hasta los -5 T con la finalidad de obtener un ciclo completo de histéresis.

5.3.2. Mediciones de Calor específico

Finalmente, se realizaron mediciones de calor específico en función de la temperatura a distintos campos magnéticos. Las mediciones fueron realizadas en un PPMS¹ marca Quantum Design, en un intervalo de temperatura de 300 K a 2 K , el equipo está provisto de una bobina de 9 T por lo que se estudió el comportamiento del calor específico en función de la temperatura sometida la muestra a distintos campos magnéticos.

¹PPMS por sus siglas en inglés: *Physical Properties Measurement System*.

Análisis de Resultados

6.1. Caracterización Estructural

En la fase de síntesis se obtuvieron diferentes muestras de HoCuBi. En la imagen 6.1 se observa una fotografía de una muestra recién salida de la etapa de sinterización. Una vez que se daba por terminado el último tratamiento térmico de las muestras se inició la caracterización estructural sometiendo cada una de las muestras a difracción de rayos X para analizar la estructura del compuesto. Cabe mencionar que la muestra se degrada después de una semana.



Figura 6.1: Fotografía de una muestra de HoCuBi - En la fotografía se muestra la forma, tamaño y color que tienen las muestras al salir del horno de arco.

Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es la técnica más efectiva de la que disponemos para efectuar la caracterización de la estructura de los compuestos sintetizados. Como

6. ANÁLISIS DE RESULTADOS

se mencionó en el desarrollo experimental, se llevó a cabo la comparación de las estructuras ya conocidas con la ayuda del programa *Match!*.

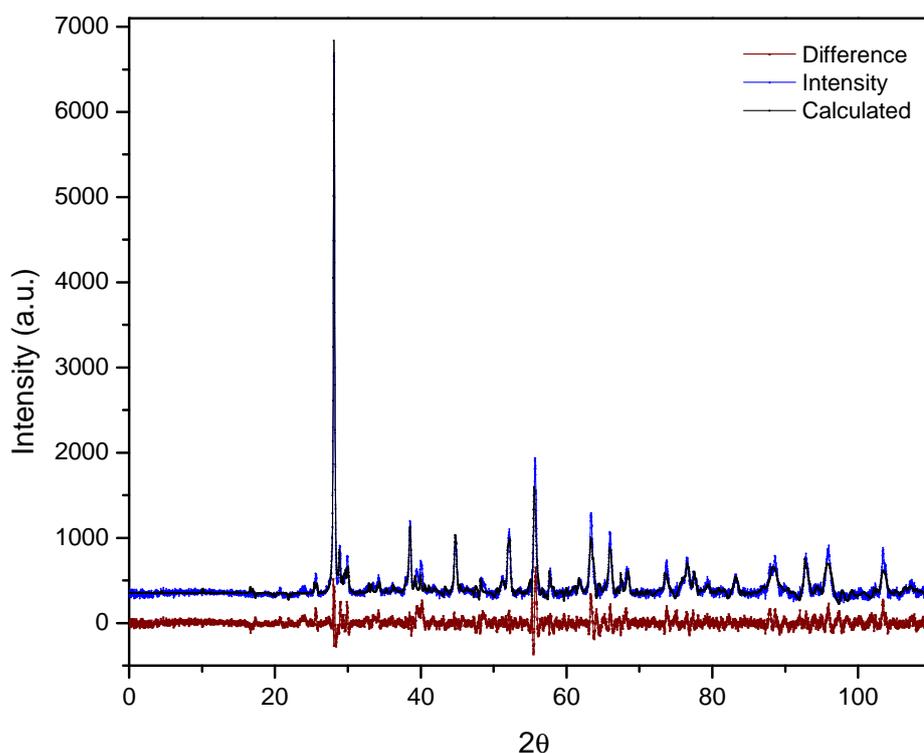


Figura 6.2: Identificación de fases presentes en el difractograma - La identificación se realizó con ayuda del programa computacional *Match!*.

En la figura 6.3 se muestra el patrón de difracción de rayos X de HoCuBi con la identificación de una fase que corresponde a la fase monoclinica *P2*, se puede observar es la única fase identificada, después de hacer la comparación con distintas bases de datos y no haber encontrado una estructura que fuera similar, se siguieron los pasos para la identificación de una nueva fase. Cabe mencionar que para estar completamente seguros de la estructura cristalina se deberá crecer un monocristal para tener un análisis estructural más preciso.

Las mediciones se realizaron de varias formas, se logró hacer un pequeño corte a la muestra para poder exponer una superficie plana a los rayos X, también se colocó la muestra al salir directamente de la sinterización, en ambos casos se obtuvieron unas reflexiones similares. Al estudiar la muestra sin corte, se pudo

Tabla 6.1: Posiciones atómicas del compuesto HoCuBi - Grupo espacial $P2$ (No. 3), $a = 9.8012(26) \text{ \AA}$, $b = 6.0647(6) \text{ \AA}$, $c = 6.1663(13) \text{ \AA}$, $R_F = 8.7\%$

Átomo	Tipo de posición	x/a	y/b	z/c	Ocupación
Cu	4e	0.5244(4)	0.5314(5)	0.8286(0)	1.0
Cu	4e	0.6584(4)	0.1081(8)	0.2697(5)	1.0
Bi	4e	0.9433(9)	0.1374(1)	0.2646(7)	1.0
Bi	4e	0.8390(1)	0.5545(1)	0.4818(0)	1.0
Ho	4e	0.8443(5)	0.6191(6)	0.0314(1)	1.0
Ho	4e	0.7081(7)	0.1662(2)	0.7511(3)	1.0

observar una menor cantidad de reflexiones pues al ser una superficie no plana, predominan ciertas reflexiones sobre otras, es decir hay una dirección preferencial.

Los parámetros de red y posiciones atómicas fueron obtenidos con ayuda del programa computacional *Expo*, para la etapa de indexación y propuesta de una estructura, llevando a cabo ajustes mediante el método de Rietveld^[31] con ayuda del programa computacional *GSAS-II*^[38]. Se ajustaron los parámetros de red, la intensidad de las reflexiones, orientaciones preferenciales, así como las posiciones atómicas de los elementos. Los parámetros de red, posiciones atómicas y factores R_{wp} son mostrados en la tabla 6.1

6.2. Caracterización magnética y eléctrica

6.2.1. Mediciones magnéticas

Las muestras se colocaron en un magnetómetro con la finalidad de estudiar el comportamiento magnético de cada una en función de su temperatura y de un campo aplicado. Para ello se colocaron las muestras dentro de un popote (sin contribución magnética) la muestra descendió hasta la zona de medición (dentro

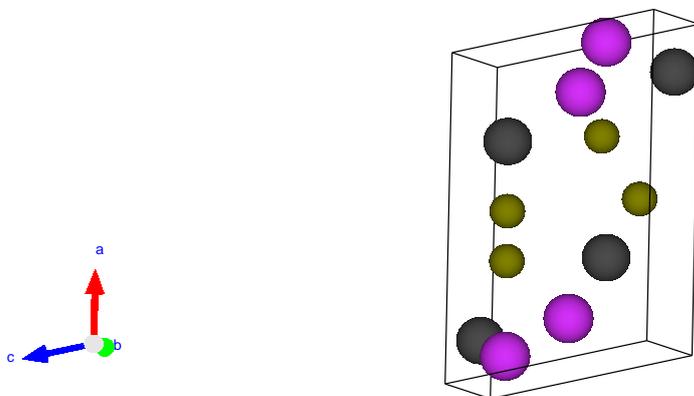


Figura 6.3: Representación gráfica de la celda unitaria - La imagen se realizó con ayuda del programa computacional *Vesta*, los átomos morados corresponden a las posiciones del holmio, los grises al bismuto y finalmente los verdes al cobre.

del MPMS) y posteriormente se programó el equipo para que efectuara las rutinas adecuadas para el análisis de las propiedades que deseamos conocer.

La susceptibilidad magnética χ en función de la temperatura de la aleación intermetálica HoCuBi se muestra en la figura 6.4. Las mediciones se realizaron en presencia de un campo magnético externo de 100 *Oe* en el intervalo de temperatura de 1.7 a 300 *K* en la modalidad ZFC y FC¹. Se analizaron los comportamientos observados haciendo un ajuste teórico de los resultados observados, con ayuda de la ley de Curie-Weiss. Los resultados indican que existe una transición antiferromagnética a 7 *K* pues se puede observar una zona donde la susceptibilidad magnética aumenta y cuyo máximo se da justo a 7 *K*. Este máximo indica que los momento magnéticos en el material se ordenan de forma distinta conforme se va aumentando la temperatura. Este comportamiento es típico de los materiales antiferromagnéticos. Al graficar el inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura, se obtuvo la figura 6.5. A baja temperatura, los datos experimentales presentan un cambio debido a la transición antiferromagnética. La información que se obtiene de este tipo de análisis es muy valioso pues se logra hacer un ajuste de la teoría Curie-Weiss en la parte de altas temperaturas. El ajuste nos arroja

¹ZFC: Zero Field Cooling, FC: Field Cooling.

un valor para la temperatura de Curie-Weiss de -5.5 K lo cual confirma el hecho de que sea un material antiferromagnético. La temperatura de Néel es $T_N = 7\text{ K}$ y la constante de Curie obtenida, que no es más que la pendiente de la recta que se ajusta a los valores experimentales, es decir, $C = 17.415\text{ (emuK/mol)}$, además el momento magnético efectivo es de $\mu_{eff} = 11.80$.

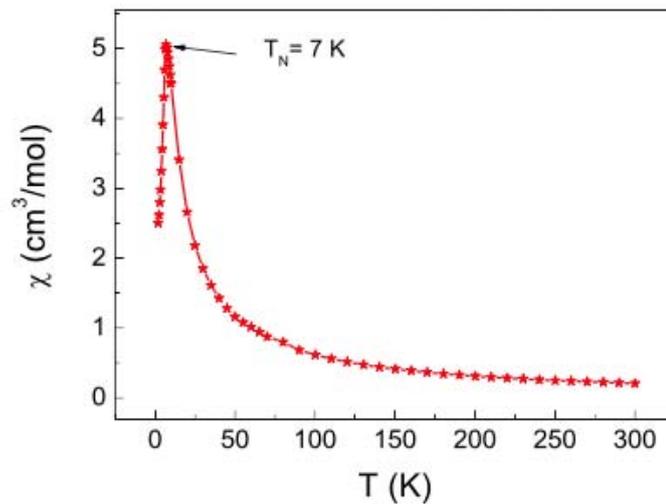


Figura 6.4: Susceptibilidad Magnética $\chi(T)$ en función de la temperatura

- La Susceptibilidad Magnética $\chi(T)$ se midió desde temperatura ambiente hasta 2 K. A baja temperatura el pico corresponde a una transición antiferromagnética en 7 K.

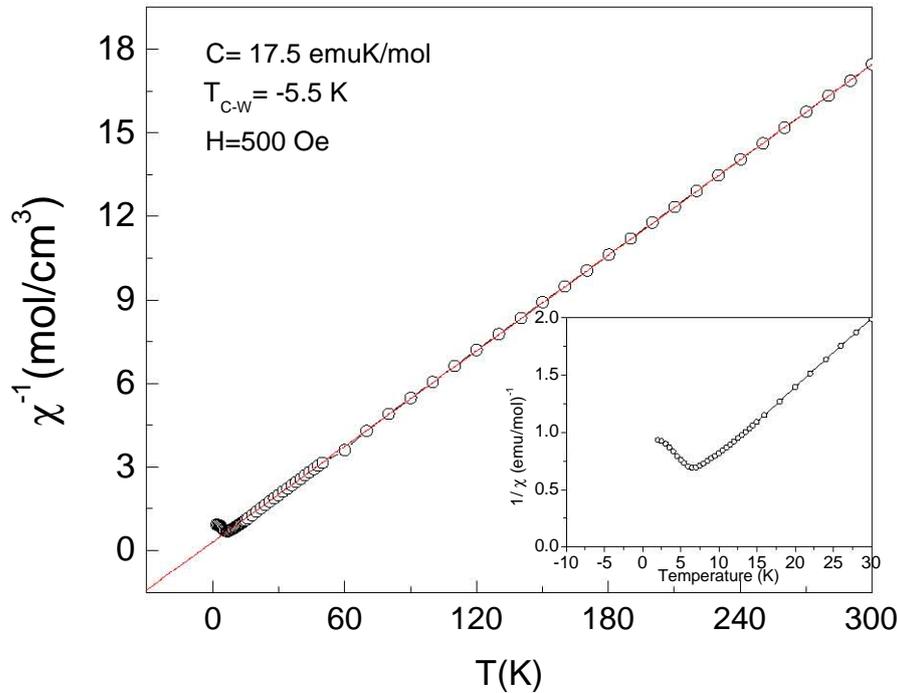


Figura 6.5: .

Inverso de la susceptibilidad magnética $\chi^{-1}(T)$ - La línea recta (roja) corresponde a la ley de Curie-Weiss. Donde se obtiene una temperatura de Curie-Weiss de -5.5 K y la constante de Curie obtenida es $C = 17.415$ (emuK/mol). La temperatura de Néel es $T_N = 7\text{ K}$.

La magnetización (normalizada) en función del campo magnético aplicado se muestra en la figura 6.6. Se hicieron mediciones a distintas temperaturas observando que a 1.7 K es muy notorio un comportamiento metamagnético en la muestra ya que se observa una transición. A medida que se aumenta la temperatura, disminuye el efecto hasta perderse (Figura 6.6). Puede observarse que a 5 K (figura 6.6) la transición metamagnética ya no es evidente. Esto es debido a que las contribuciones generadas por la interacción de intercambio entre los spines antiparalelos se debilita al haber una contribución más ocasionada por el aumento de la temperatura.

Una vez observado este comportamiento, se hace un estudio de los datos obtenidos experimentalmente con ayuda de la teoría mencionada en capítulos anterior-

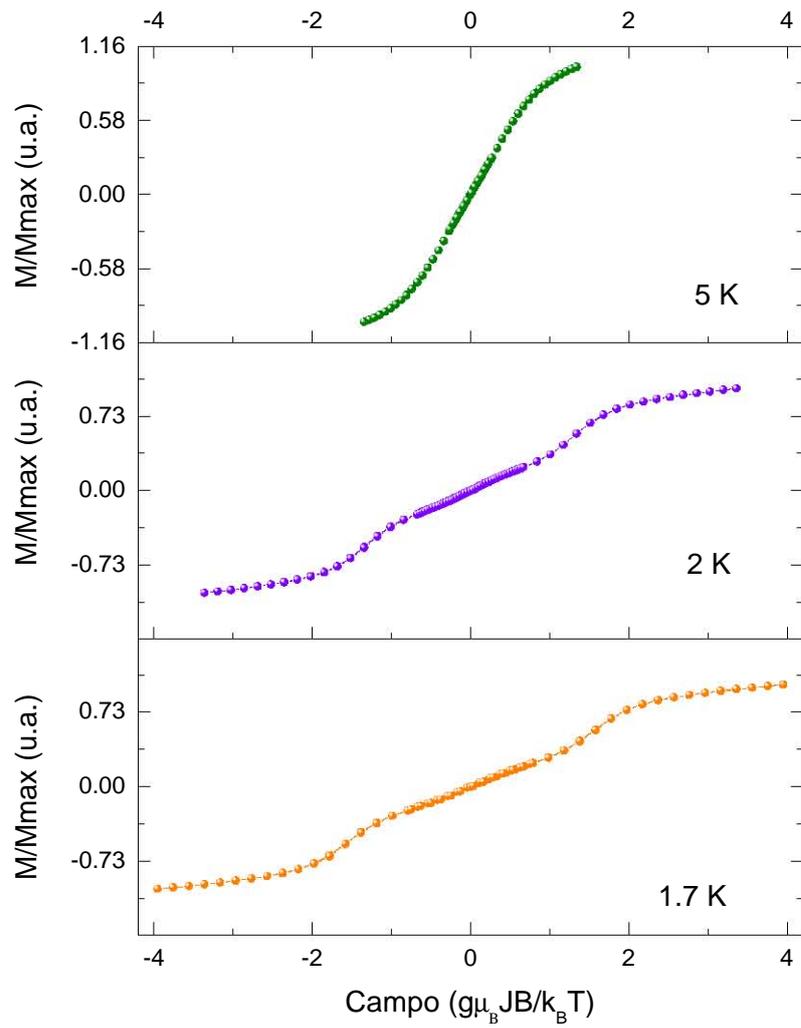


Figura 6.6: Magnetización vs campo magnético-Temperatura 1.7, 2, y 5 K

6. ANÁLISIS DE RESULTADOS

res. Al hacer un ajuste teórico se intenta predecir el comportamiento experimental con la función de Brillouin (figura 6.7), se observa que existen dos ajustes para J distinta, lo que indica un cambio de J de 1 a 4 a bajo campo aplicado, en el caso a $T = 5 K$ (figura 6.8) el ajuste se realizó de forma exitosa para un sólo valor $J = 0.37$, lo cual es un claro reflejo de la pérdida de la transición metamagnética a medida que se aumenta la temperatura. La figura 6.7 muestra el comportamiento de spincrossover conforme se incrementa el campo magnético se puede ajustar mejor una función de Brillouin para la gráfica de M (normalizada) contra campo aplicado y conforme disminuye se ve un comportamiento distinto, lo cual indica un cambio de orientación de espín y además, indica un comportamiento spincrossover.

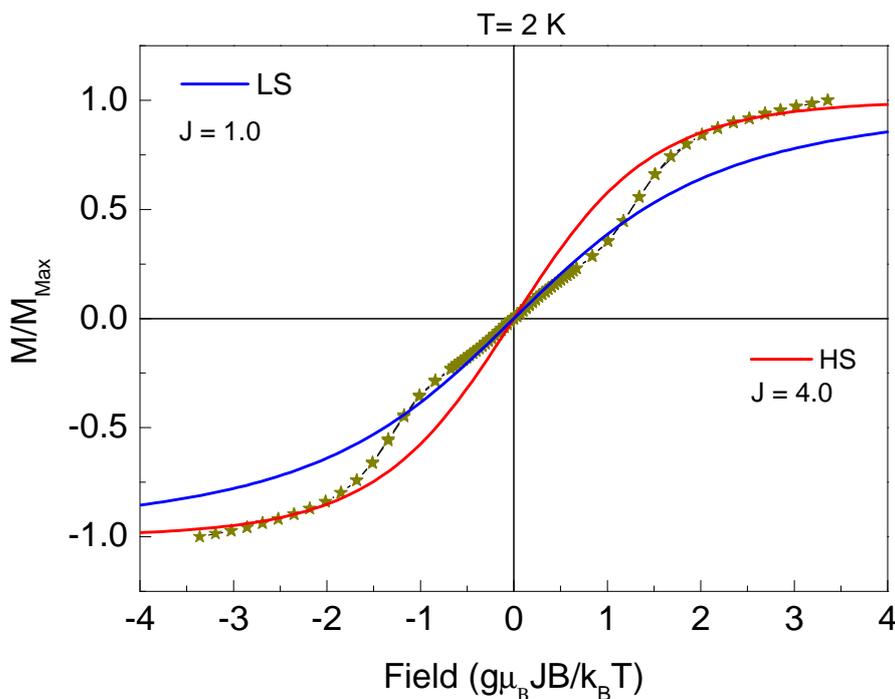


Figura 6.7: Magnetización normalizada versus campo magnético- M/M_{max} vs H para $T = 2 K$. La función de Brillouin se implementó con dos valores distintos de J . El ajuste indica un campo a bajo campo aplicado de tipo spin crossover de $J = 1$ a $J = 4$

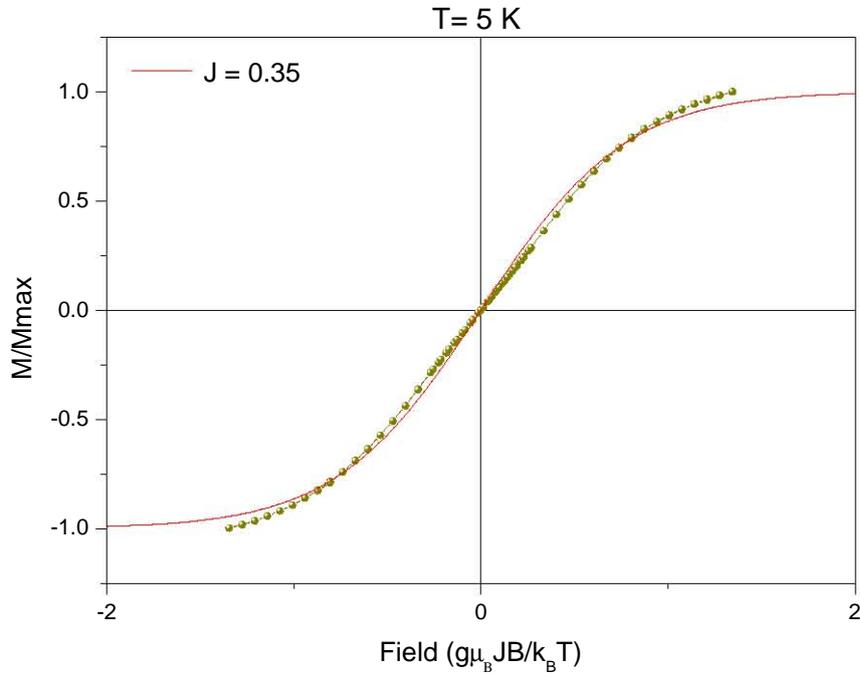


Figura 6.8: Magnetización normalizada versus campo magnético- M/M_{max} vs H para $T = 5 K$. En este caso, el ajuste se realizó con ayuda de la función de Brillouin a $J = 0.37$

6.2.2. Mediciones de Calor Específico

Además del comportamiento magnético de la muestra, es de suma importancia estudiar el comportamiento del calor específico en función de la temperatura y el campo. La figura 6.9 muestra la curva del calor específico sin campo magnético. El comportamiento para alta temperatura no presenta anomalías, sin embargo a bajas temperaturas es fácil observar que existe un pico, como lo muestra la figura 6.9, dicha anomalía se encuentra con un máximo a $5.5 K$ y con una temperatura onset de $6.7 K$.

6. ANÁLISIS DE RESULTADOS

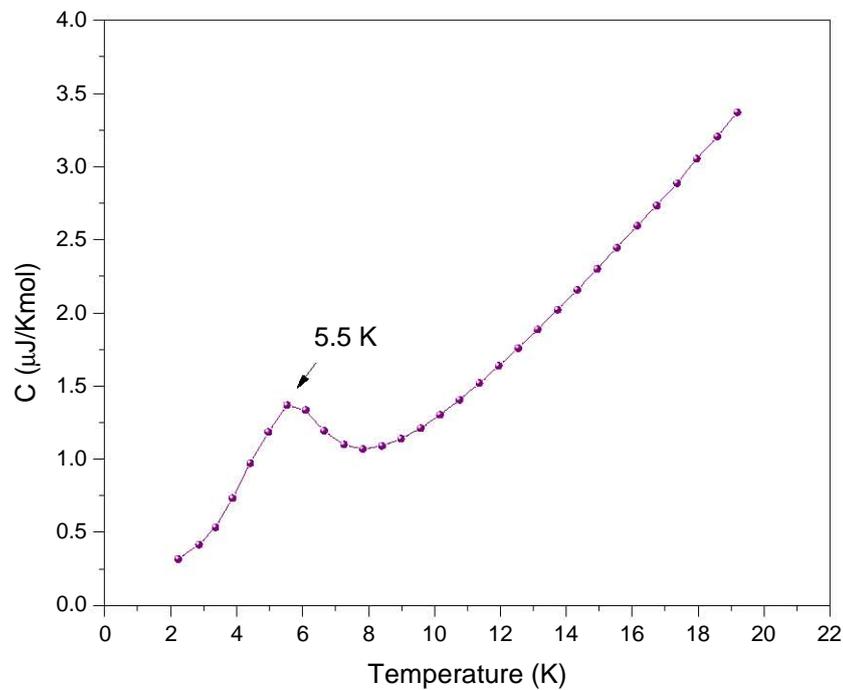


Figura 6.9: Calor específico vs Temperatura - La medición es obtenida a campo aplicado cero. La imagen principal muestra el valor.

La figura 6.10 muestra los valores experimentales obtenidos desde 1.7 K hasta 50 K tanto de la susceptibilidad como del calor específico, se puede observar que para baja temperatura la transición se muestra en ambos casos.

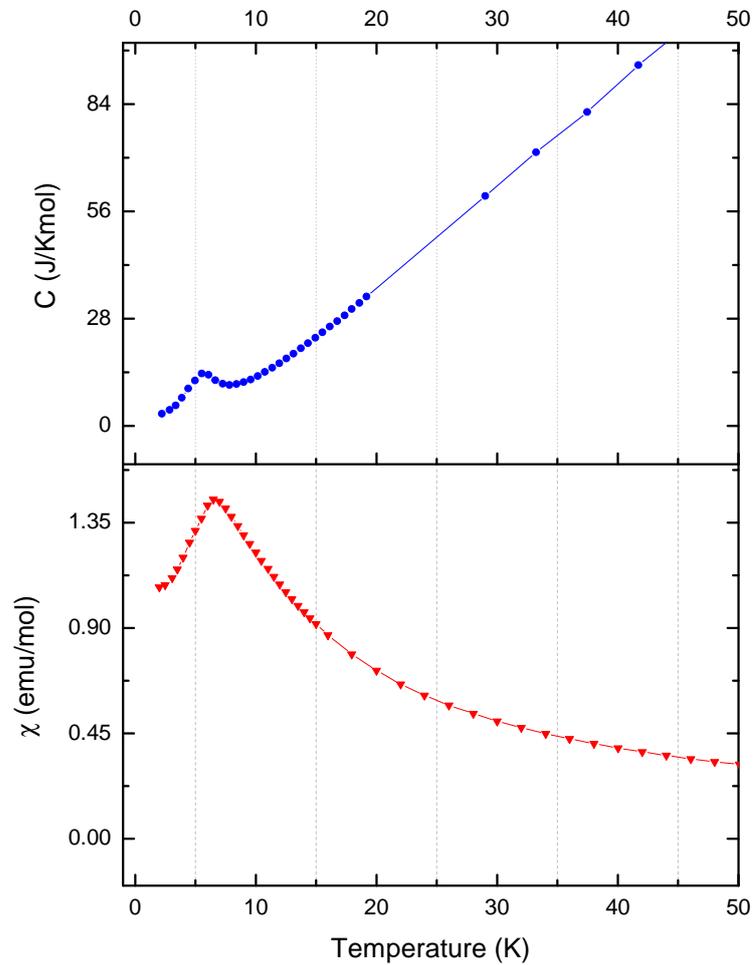


Figura 6.10: Calor específico y Susceptibilidad vs Temperatura - La medición es obtenida a campo aplicado cero. La imagen superior muestra la capacidad calorífica en función de la temperatura mientras que la imagen inferior muestra la susceptibilidad en función de la temperatura, a baja temperatura (en ambos casos) se observa la transición.

Como se mencionó anteriormente, se realizaron mediciones del calor específico a distintos campos magnéticos con la finalidad de observar el comportamiento de la transición en función del campo aplicado. La figura 6.11 muestra que el comportamiento tiene una relación inversa con el campo magnético aplicado, es decir, mientras mayor es el campo aplicado, la transición muestra un decremento.

Lo cual muestra que la interacción de intercambio antiparalela de los spines se debilita conforme aumenta el campo magnético aplicado.

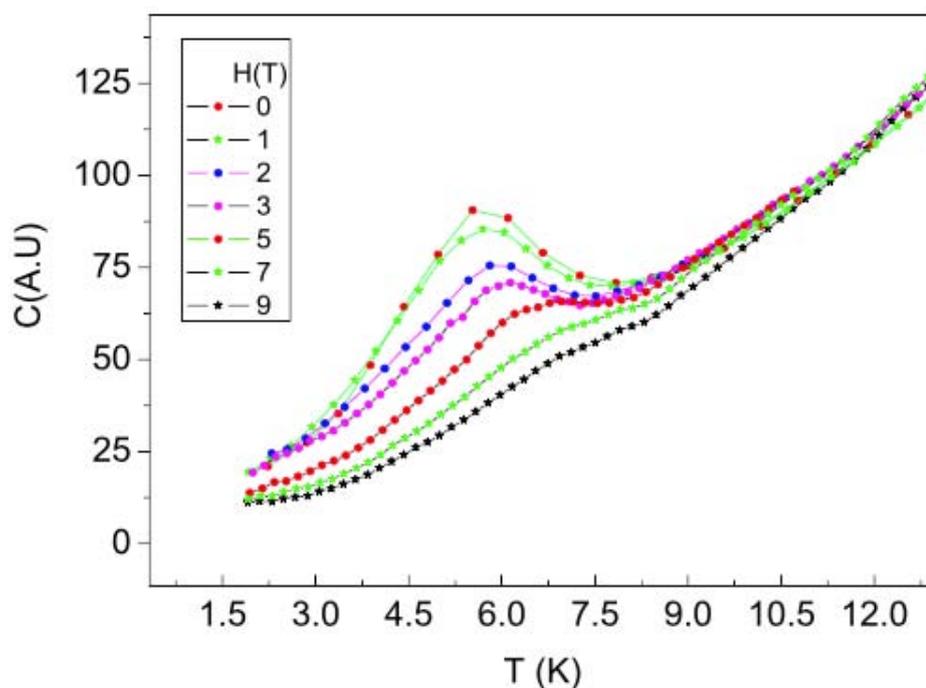


Figura 6.11: Calor específico en función del campo aplicado - Se observan cambios en las mediciones de Calor específico vs temperatura en función del campo magnético aplicado desde 0 hasta 9 Tesla, nótese que la transición decrece mientras el campo magnético incrementa.

6.3. Discusión

La susceptibilidad de un compuesto antiferromagnético se presenta en forma de un pico al rededor de la temperatura de Néel, T_N . Dicha temperatura puede ser determinada con exactitud a partir de la posición del pico en la gráfica $(d(\chi T)/dT)$ en los casos en los que no es muy claro o evidente el pico, que se espera que tenga una dependencia con la temperatura como el calor específico. De la ecuación de Curie-Weiss sabemos que el inverso de la susceptibilidad para alta temperatura es lineal respecto a la temperatura y está dado por la ecuación:

$$\frac{1}{C} = \frac{T}{C} + \frac{\theta_W}{C}$$

Así que al realizar un ajuste lineal del inverso de la susceptibilidad en la región de altas temperaturas, tendremos una ecuación de la forma $\chi^{-1} = aT + b$ lo que nos permite encontrar de forma experimental los coeficientes a y b para cada medición, dichos coeficientes serán de la forma: $a = \frac{1}{C}$ y $b = \frac{\theta_W}{C}$. La magnetización efectiva se puede calcular de la siguiente forma:

$$a = \frac{1}{C} = \frac{3k_B}{N_A p_{eff}^2 \mu_B^2}$$

por lo tanto

$$p_{eff} = \sqrt{\frac{3k_B}{N_A \mu_B^2 a}} \approx \sqrt{\frac{8}{a}}$$

los resultados se podrán comparar con los valores teóricos respectivos para las tierras raras. De igual forma, dichos coeficientes deberán arrojar el valor para θ_W :

$$\theta_{W/C} = \frac{a}{b}$$

Para el caso específico del compuesto HoCuBi, obtuvimos del ajuste lineal que el parámetro $a = 0.05742$ y $b = -0.3158$ lo cual nos lleva a los valores para la constante de Curie y temperatura Curie Weiss antes mencionadas ($C = 17.415$ y $\theta_{CW} = -5.5$ respectivamente). Al obtener una temperatura $\theta_w < 0$ se sugiere la presencia de un comportamiento antiferromagnético, el valor obtenido para el momento magnético efectivo es $\mu_{eff} = 11.80 \mu_B$, dicho valor son muy cercanos a lo reportado en la literatura para el Ho ($\mu_{Ho^{3+}} = 10.60 \mu_B$).

Las mediciones de magnetización en función del campo muestran que para 1.7 K y 2 K es imposible ajustar la función de Brillouin, por lo que se trata de un comportamiento metamagnético,

En el caso del calor específico, las mediciones arrojan un pico que denota una transición en función de la temperatura, permitiendo el cálculo para una temperatura de ordenamiento T_{ord} . En el calor específico a baja temperatura las contribuciones que predominan son la de electrón libre que es lineal en T ($C_{el} = \gamma * T$) y la contribución de la red, que es proporcional a T^3 . Por lo que el calor específico se puede escribir como:

$$C_p = \gamma T + \beta T^3$$

6. ANÁLISIS DE RESULTADOS

$$\frac{C_p}{T} = \gamma + \beta T^2$$

Haciendo la gráfica de $\frac{C_p}{T}$ vs T^2 (figura 6.12) es posible determinar tanto el coeficiente del calor específico electrónico γ como el término fonónico β ya que el ajuste para bajas temperaturas se hace de forma lineal siendo γ la ordenada al origen de la ecuación mientras que β será la pendiente. Normalmente los valores para γ son del orden de $\frac{mJ}{molK}$, aunque para casos como fermiones pesados puede ser de algunos órdenes de magnitud mayor^[36]. Según el modelo de Debye, el coeficiente β está directamente relacionado con la temperatura de Debye de la siguiente forma:

$$C_{phon} = \beta T^3 = \frac{12\pi^4 n k_B T^3}{\theta_D^3}$$

siendo n el número de fonones o número de átomos por celda unitaria.

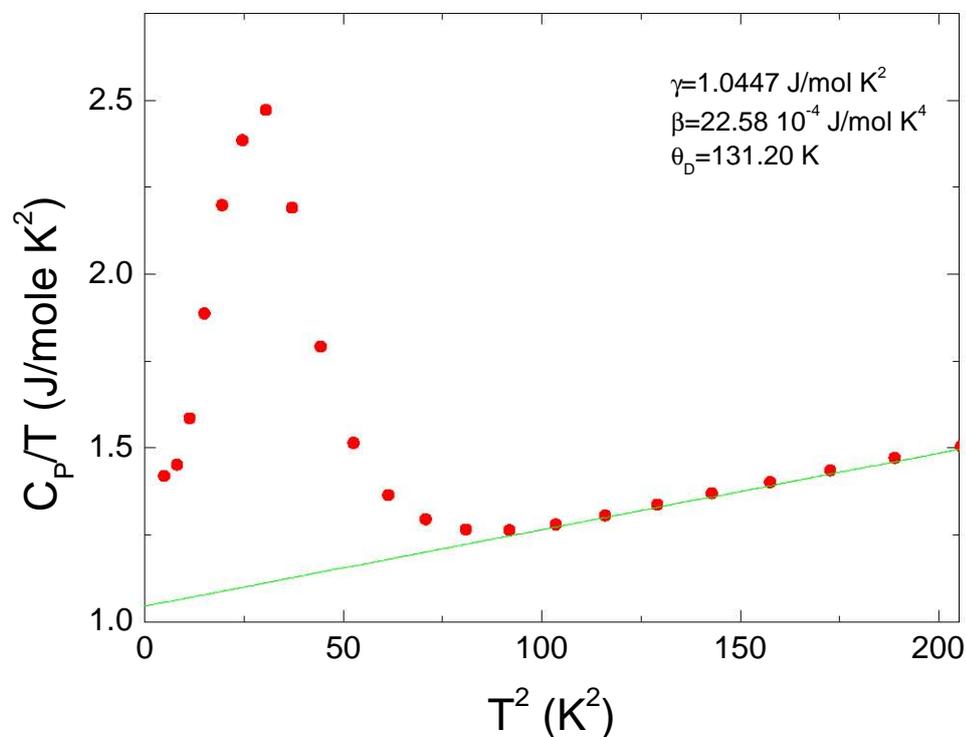


Figura 6.12: Calor específico sobre Temperatura vs Temperatura cuadrada - Se hace la gráfica para obtener un ajuste lineal y obtener los coeficientes γ y β del Calor Específico.

Además de la información sobre el ordenamiento del compuesto, se puede obtener información de calor específico magnético C_m pues podemos escribirlo como:

$$C_m = C_p^{(\text{magnético})}(T) - C_p^{(\text{no-magnético})}(T)$$

La integración de $\frac{C_m}{T}$ vs T desde 0 hasta la temperatura alcanzada en la medición, nos dará la entropía magnética. Por lo tanto la entropía magnética obtenida a T_{ord} indicará la degeneración n del estado base de un multiplete donde n se puede estimar de la forma:

$$S_m(T_{ord}) \approx R \ln n$$

siendo R la constante universal de los gases.

6. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Para el caso del compuesto HoCuBi, se obtuvieron los ajustes lineales a partir de los valores experimentales obteniendo las temperaturas de Debye para distintos campos magnéticos (Tabla 6.2). Se puede observar que a medida que el campo aumenta, la temperatura de Debye disminuye, tal y como lo muestra la gráfica. Por otro lado, se puede observar que el orden de magnitud para γ es de J y no de mJ como se esperaba, esto indica que el compuesto puede tener un comportamiento de fermión pesado, sin embargo para estar seguros de ello se deberá hacer mediciones de resistividad en función de la temperatura.

Tabla 6.2: Temperatura de Debye en función del campo - Estos son los valores para la temperatura de Debye a distintos campos magnéticos.

Campo[T]	$\beta \times 10^{-4} [\frac{J}{molK^2}]$	$\gamma [\frac{J}{molK^4}]$	$\theta_D [K]$
0	22.584	1.0447	137.188
1	20.967	1.0614	140.628
3	24.400	1.0493	133.697
5	29.209	1.0358	125.915
7	55.248	1.0026	101.815
9	57.220	0.6915	100.632

Se puede observar que la temperatura de Debye en general va en descenso, a excepción de el caso a $1T$ donde la temperatura de Debye aumenta un poco, esto se lo podemos adjudicar a errores de medición. La disminución en la temperatura de Debye se debe a que la interacción de intercambio es cada vez menos efectiva por el efecto del campo magnético externo, como se puede ver la figura 6.11, al ir disminuyendo la interacción se observa que la anomalía en el calor específico decrece. Es decir, alrededor de $9 T$ hemos destruido el intercambio y la energía proporcionada por el campo aplicado es de la magnitud de la interacción de intercambio, si decrece la interacción entonces tendremos valores más pequeños para la constante de Sommerfeld (γ). Cabe mencionar que la γ indica el número de electrones en el nivel de Fermi y para saber si el compuesto es un fermión pesado se deben tomar medidas a muy bajas temperaturas y observar si el comportamiento de C_p incrementa a medida que la temperatura baja (que es el comportamiento característico de un fermión pesado), además con medidas de resistividad se puede corroborar dicho comportamiento. Por otro lado, una vez obtenido el valor de la temperatura de Debye junto con las constantes de cada una de las contribuciones no magnéticas del calor específico, se calculará el calor específico magnético tal y

como se mencionó anteriormente, el resultado lo muestra la gráfica (figura 6.13). A partir de ahí se calcula la integral para conocer la entropía magnética. De la gráfica se puede observar que el valor de entropía al cual tiende a estabilizarse es para 4.5 lo cual nos lleva a decir que $S_m \approx R \ln 1.7181$. Recordemos que $S_m \approx R \ln(2S + 1)$, lo cual implica que en este caso $2S + 1 = 1.7181$ por lo tanto $S \approx 0.4$, si nos damos cuenta el valor, es muy cercano a $S = \frac{1}{2}$.

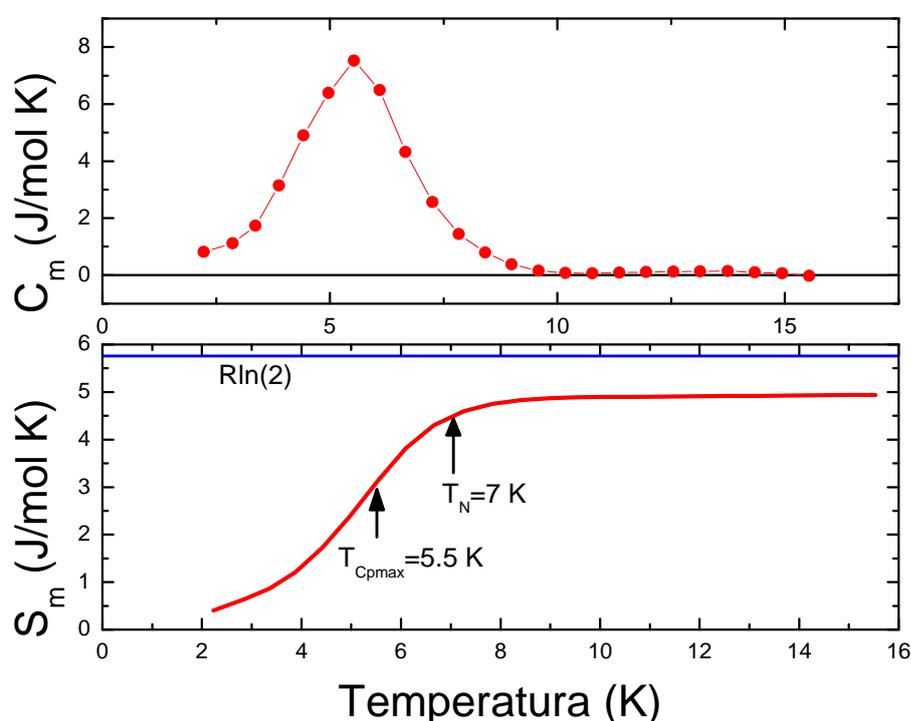


Figura 6.13: Calor específico magnético y Entropía magnética vs Temperatura - Se hace la gráfica del calor específico magnético y el resultado de hacer la integral para obtener la entropía magnética.

Para ajustar la parte a más baja temperatura se utilizó una expresión exponencial de la forma $C_p = C_0 + Ae^{-\Delta/k_B T}$ (figura 6.14) con lo que obtuvimos información sobre la energía de intercambio, que como dijimos previamente, consideramos como una interacción directa. La tabla 6.3 muestra las energías calculadas a medida que el campo magnético aumenta. Al igual que en el caso de la temperatura de Debye se nota una tendencia, en este caso de aumento, sin embargo los datos a $1T$ y a $3T$ difieren un poco del comportamiento.

6. ANÁLISIS DE RESULTADOS

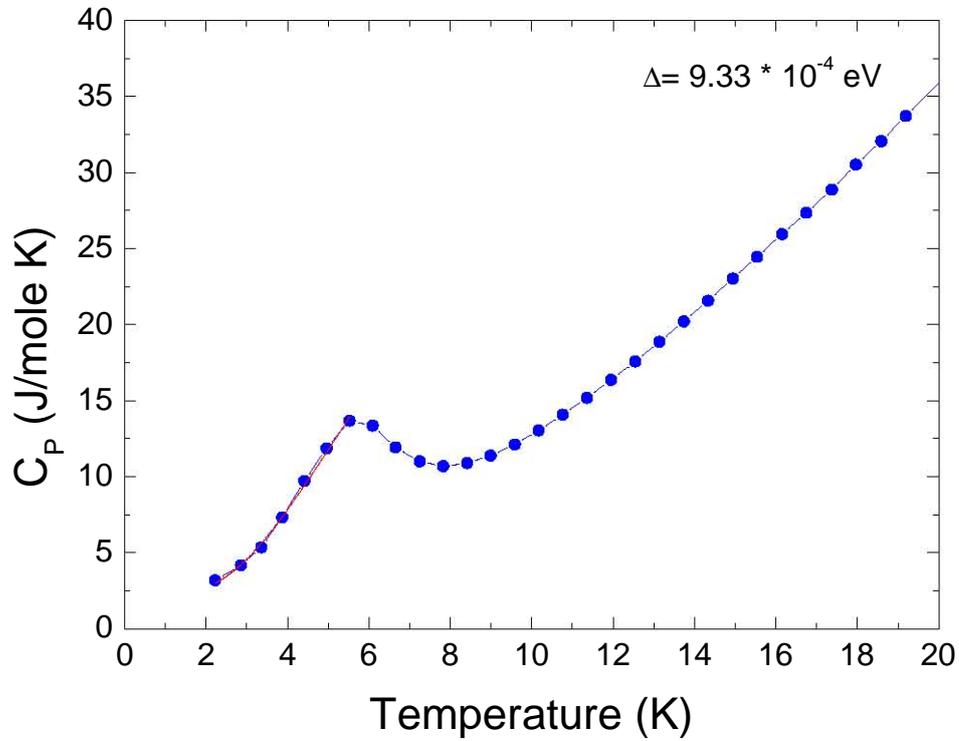


Figura 6.14: Calor específico vs Temperatura - Se hace la gráfica del calor específico haciendo un ajuste exponencial para la parte de más baja temperatura.

Tabla 6.3: Ajuste del calor específico a baja temperatura - Estos son los valores para la Δ calculada a distintos campos magnéticos.

Campo[T]	$\Delta \times 10^{-4}$ [eV]
0	9.33
1	7.61
3	9.09
5	11.05
7	11.45
9	11.96

Una forma característica de observar una transición de fase es al observar el comportamiento del calor específico, desde el punto de vista de la termodinámica convencional, existen dos tipos de orden para una transición de fase: primer orden y segundo orden. Las transiciones de primer orden son aquellas como la del agua donde existe un calor latente en la transición, dicho calor latente nos indica la entropía del sistema. Las transiciones de segundo orden son aquellas donde no existe calor latente, desde el punto de vista más moderno, podemos utilizar un parámetro y observar su comportamiento antes y después de la transición. Por otro lado, Landau no define primer ni segundo orden sino define un parámetro de orden. Cuando usamos el término exponencial para el calor específico tendremos forma de conocer el tamaño del parámetro de orden y además podemos ajustarlo al experimento de forma exitosa lo cual indica que la energía de intercambio es del orden de Δ y desaparece el máximo de C_p conforme se aumenta el campo, lo cual indica una transición siguiendo la teoría de Landau.

Conclusiones

El compuesto intermetálico CuHoBi se sintetizó por horno de arco en atmósfera inerte y se logró identificar su estructura cristalina como una monoclinica del grupo espacial $P2$ con parámetros de red $a = 9.8012(26) \text{ \AA}$, $b = 6.0647(6) \text{ \AA}$, $c = 6.1663(13) \text{ \AA}$.

El comportamiento magnético de este compuesto fue antiferromagnético tal y como se suponía en la hipótesis de este trabajo. La temperatura de Curie-Weiss es de $T_{C-W} = -5.5 \text{ K}$, la temperatura de Néel obtenida es $T_N = 7 \text{ K}$, la constante de Curie calculada a partir de los datos experimentales es $C = 17.415(\text{emuK} = \text{mol})$ y el momento efectivo $\mu_{eff} = 11.87$.

Las mediciones de magnetización (normalizada) en función del campo magnético aplicado a distintas temperaturas muestran existe una transición metamagnética a bajas temperaturas y a medida que se aumenta la temperatura, la transición se deja de observar.

Las curvas del calor específico a distintos campo magnéticos muestran que en el caso sin campo magnético aplicado el comportamiento para alta temperatura no presenta anomalías, sin embargo a bajas temperaturas es fácil observar que existe un pico, además a medida que se aumenta el campo magnético, es evidente la pérdida de dicho comportamiento, lo cual muestra que la interacción de intercambio antiparalela de los spines se debilita conforme aumenta el campo magnético aplicado.

Apéndice A

Publicación

A.1. Publicación derivada de la investigación

Publicación en Journal of Superconductivity and Novel Magnetism

Magnetic properties of the intermetallic compound HoCuBi

C. Aguilar-Maldonado, R. Escudero

*Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México,
Apartado Postal 70-360, México D.F. 04510, MÉXICO**

(Dated: July 6, 2017)

We present an investigation on the intermetallic compound formed by HoCuBi which has a monoclinic crystalline $P2$ structure with lattice parameters; $a = 9.8012(26) \text{ \AA}$, $b = 6.0647(6) \text{ \AA}$, $c = 6.1663(13) \text{ \AA}$. In this report we performed an extensive analysis of the magnetic characteristics, specific heat at low temperature mainly close to the region of the observed antiferromagnetic transition with Néel temperature about 7 K , and to the field induced spin-crossover; the metamagnetic transition typically observed in antiferromagnetic systems by measurements of M-H, (Magnetization - Magnetic Field) at low temperatures.

Keywords: Magnetism; metamagnetism; specific heat

I. INTRODUCTION

Many intermetallic compound of the type RT(Bi,Sb) have been widely studied in the last twenty years. The importance of these interesting compounds has been related to the many relevant and diverse electronic properties and many different characteristics that they present [1]. The different atomic species that can be introduced may modified the crystalline structure, and give place to a number of characteristics [2]. As mentioned those changes in electronic characteristics are depending on the elements forming the compound [3] [4] [5]. If we consider for instances compounds with elements type as RT(Bi,Sb,Se), where R may be a lanthanide atom, T a transition element have been studied in the past. The many different phenomena that can be present are; Kondo effect, and/or heavy Fermion behavior at low temperature, antiferromagnetic, ferromagnetic characteristics, and spin glass, and also superconductivity.

The intermetallic alloys with rare earths atoms present physical properties mainly related to its magnetic properties. Those alloys with f -electron shells can form different crystallographic structures and consequently different physical properties. In this study our investigations were concentrated into the magnetic and thermal behavior. The particular compound studied was HoCuBi. It presents characteristic of spin crossover or as also named metamagnetism at low temperature, antiferromagnetism, and the influence of the magnetic field intensity in the specific heat transition.

As above mentioned, this work is focused on HoCuBi intermetallic alloy. In the literature already published we found no published study on this compound. In the similar EuCuBi [6] [7] and YbCuBi [8], both show antiferromagnetic ordering with a magnetic phase transition temperature at 18 K , and effective magnetic moment $\mu_{eff} = 7.65 \text{ BM}$. Also, $\text{Ho}_5\text{Cu}_{0.7}\text{Bi}_{2.3}$ is reported [9] with an orthorhombic $Pnma$ structure and no mag-

netic behavior was reported [10]. This is the first time a complete study was performed on this compound.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

The intermetallic compound was prepared by using an arc melting furnace, For the preparation stoichiometry amounts of materials were powdered and pastilled. Elements used were of high purity Ho(99.99%), Cu(99.99%), and Bi (99.99%). The preparation was performed in the arc system with an oxygen free atmosphere in order to prevent oxygen contamination we used a Zirconium getter and ultra-high purity argon atmosphere. Additionally, in order to compensate bismuth losses an excess of bismuth, about 10% was used during the arc melting process. The melting was carried out using low current values for the arc discharge, about 50 Amp. to minimize any extra loss of bismuth. Samples were remelted several times followed by annealing for 10 days at $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

The X-ray data of the resulting powders of polycrystalline sample was obtained with a Bruker D8 diffractometer. The unit cell data were derived using DicVol software. The magnetic data reported here were measured with a Quantum Design instrument, MPMS equipped with a SQUID (San Diego, CA) heat capacity more measurements were performed with using a Physical Property Measurement System PPMS, from Quantum Design.

III. RESULTS

At first X-ray powder diffraction analysis Fig.1 was used to solve the crystalline structure and with help of Rietveld refinement we carried on and fit the data yielding the lattice parameters; $a = 9.8012(26) \text{ \AA}$, $b = 6.0647(6) \text{ \AA}$, $c = 6.1663(13) \text{ \AA}$ in the monoclinic crystalline structure space group type $P2$. Results related to the atomic coordinates are shown in Table I. It is important to mention that before trying to solve the crystalline structure, we tested various different data bases

* Corresponding authors. CA email address cintlia@iim.unam.mx
RE email address escu@unam.mx

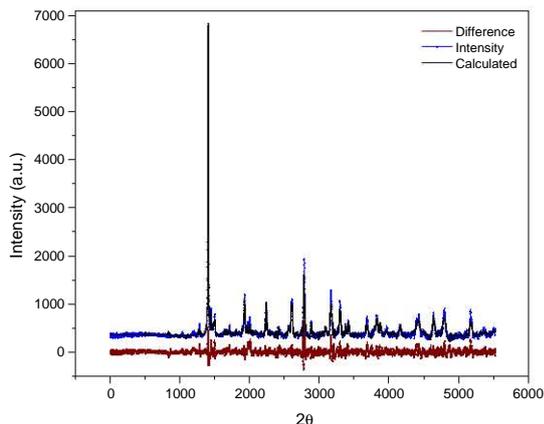


FIG. 1. (Color on-line) X-ray diffraction pattern and Rietveld refinement, the red data line shows the difference between the calculated and observed pattern. The space group was orthorhombic $P2$ with lattice parameters; $a = 9.8012(26) \text{ \AA}$, $b = 6.0647(6) \text{ \AA}$, $c = 6.1663(13) \text{ \AA}$

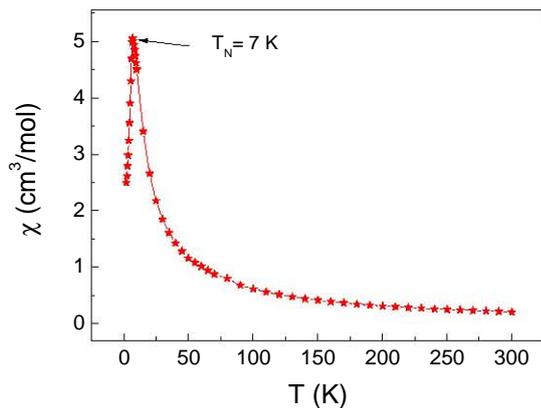


FIG. 2. (Color on-line) Magnetic susceptibility $\chi(T)$ from room temperature to 2 K. At low temperatures the peak corresponds to the maximum of antiferromagnetic ordering occurring at 7 K, but it is important to remark that the antiferromagnetic transition start at 5.5 K, according to our specific heat measurements.

and found no structure matching it.

The magnetic susceptibility $\chi(T)$ of a specimen of HoCuBi shows a sharp peak at low temperature, the antiferromagnetism at about 7 K. This is the characteristic of a long-range antiferromagnetic order in the sample, with Néel temperature $T_N = 7 \text{ K}$. The temperature dependence of the inverse of the magnetic susceptibility and the fit of the Curie-Weiss law to the data are plotted in Fig. 3 and confirm the antiferromagnetic transition.

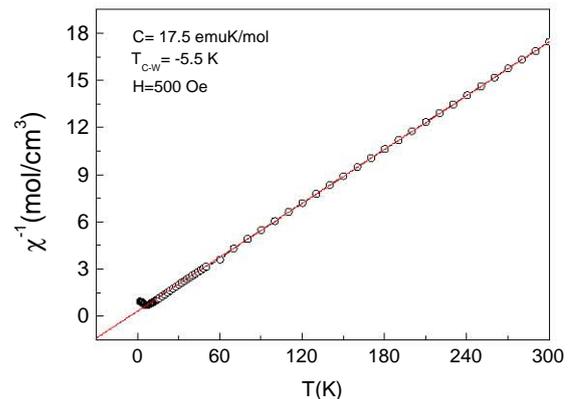


FIG. 3. (Color on-line) Inverse magnetic susceptibility $\chi^{-1}(T)$. The straight line corresponds to the Curie Weiss law. At low temperature the data line presents a change due to the antiferromagnetic transition. The fitting gives a Curie-Weiss temperature of -5.5 K. The Néel temperature is $T_N = 7 \text{ K}$, and the Curie constant determined is $C = 17.415(\text{emuK/mol})$

X-ray diffraction at room temperature shows that this compound crystallizes in a monoclinic $P2$ structure. The temperature dependence of the magnetic susceptibility χ is shown in Fig. 2. The magnetic susceptibility clearly indicates the antiferromagnetic ordering at about $T_N = 7 \text{ K}$, showing a steep decrease at $H = 1 \text{ T}$. The inverse magnetic susceptibility χ^{-1} is shown in Fig. 3 which has been adjusted by the Curie-Weiss equation. The effective magnetic moment is $\mu_{eff} = 11.80$ is close to the theoretical value for holmium $\mu_{eff} = 10.61$ and $\theta_p = 88 \text{ K}$.

As our experimental measurements show at low temperature it was seen an antiferromagnetic transition. In M-H measurements the applied magnetic field can induce a series of cascade changes from low to high spin flips. Stryjewski and Giordano, [11] mentioned that the spin flips may be associated to a first order phase transition, in some cases.

At low temperature below the Néel temperature we see in M-H measurements an appreciable change of the magnetization with the applied field; this behavior is named in the literature, as a spin crossover transition. This feature is seen only at low temperatures indicating a change from low to high spin. This characteristics is observed in measurements of isothermal M-H at 2 K and a little above. The corresponding Brillouin fit indicates variations of J from 1 to 4, and consequently a change of the spins from $s = 1/2$ to $3/2$.

Specific heat measurement were carried out and the plot C/T versus T is shown in Fig. 5, applied magnetic field measurements were studied and the plot varying the field from 0 to 9 T is shown in Fig. 6. The specific heat shows the magnetic transition, the sharp peak at 5.5 K indicating the antiferromagnetic ordering of this compound. As the magnetic field is increased the tran-

TABLE I. Atomic positions parameters of HoCuBi compound. Space group $P2$ (No. 3), $a = 9.8012(26) \text{ \AA}$, $b = 6.0647(6) \text{ \AA}$, $c = 6.1663(13) \text{ \AA}$, $R_F = 8.7\%$

Atom	Type of position	x/a	y/b	z/c	Occupation
Cu	4e	0.5244(4)	0.5314(5)	0.8286(0)	1.0
Cu	4e	0.6584(4)	0.1081(8)	0.2697(5)	1.0
Bi	4e	0.9433(9)	0.1374(1)	0.2646(7)	1.0
Bi	4e	0.8390(1)	0.5545(1)	0.4818(0)	1.0
Ho	4e	0.8443(5)	0.6191(6)	0.0314(1)	1.0
Ho	4e	0.7081(7)	0.1662(2)	0.7511(3)	1.0

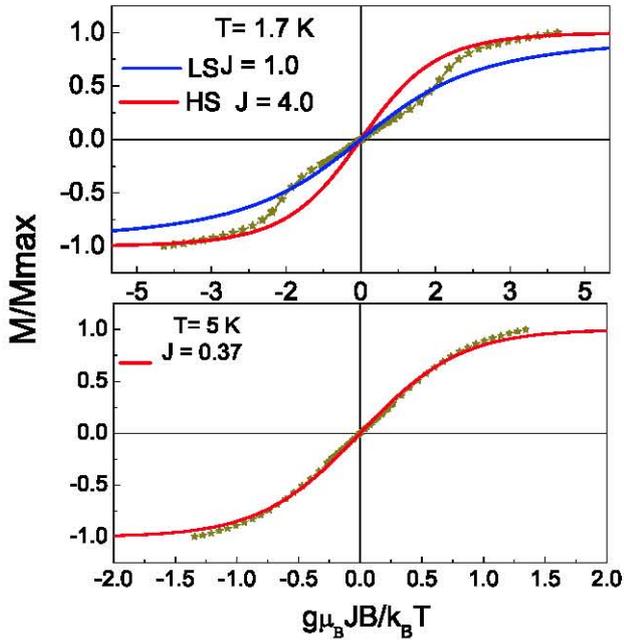


FIG. 4. (Color on-line) Magnetization normalized versus magnetic field, M/M_{max} vs H . Brillouin function was used with two distinct J values. The fit indicates a change at low applied magnetic field of a spin crossover from J 1 to 4

sition decreases. Which is the clear indication that the antiparallel exchange interaction of the spins has been weakened by the strength of the magnetic field.

IV. CONCLUSIONS

This investigation shows our recent crystallographic, magnetic, and thermal studies performed on the polycrystalline HoCuBi compound which crystallizes in a monoclinic $P2$ structure with lattice parameters; $a =$

$9.8012(26) \text{ \AA}$, $b = 6.0647(6) \text{ \AA}$, $c = 6.1663(13) \text{ \AA}$. We found several interesting physical features: an antiferromagnetic behavior, with Néel temperature of $T_N = 7 \text{ K}$ and effective magnetic moment $\mu_{eff} = 11.80 \mu_B$ which

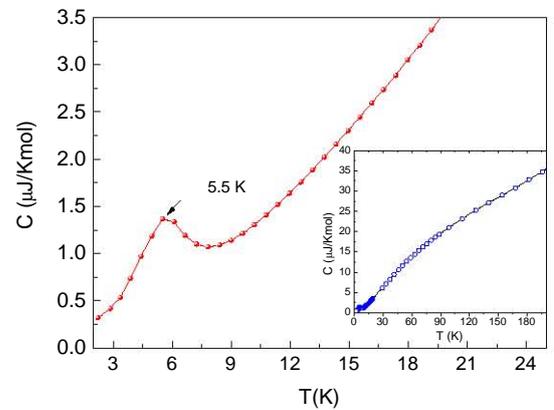


FIG. 5. (Color on-line) Specific Heat vs Temperature determined at zero applied field. the main panel displays the maximum of the transition occurring at 5.5, the onset is at about 7 K. The insert displays the overall behavior of the specific heat as function of temperature, at low temperature is observed the transition

is close to the theoretical value for holmium, a metamagnetic characteristic at low temperature (spin crossover), and influence of the magnetic field in the specific heat transition.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank to A. Lopez, and A. Pompa-Garcia del IIM-UNAM), for help in computational and technical problems, also to the grant DGAPA-UNAM IT100217, and CONACyT for the scholarship to C. Aguilar-Maldonado.

[1] S. Gupta and K. Suresh, Journal of Alloys and Compounds **618**, 562 (2015).

[2] A. Szytuła, Croatica Chemica Acta **72**, 171 (1999).

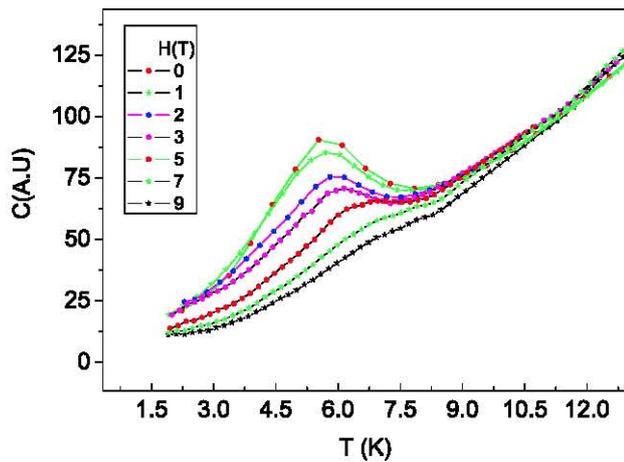


FIG. 6. (Color on-line) Changes observed in the Specific Heat vs Temperature, as function of magnetic field, from 0 to 9 Tesla, note that the transition decreases as the magnetic field is increased due to the reduced strength of the exchange force. Measurements were vertically displaced by a constant amount in order to have a better resolution.

- [3] F. Merlo, M. Pani, and M. Fornasini, *Journal of the Less Common Metals* **171**, 329 (1991).
- [4] F. Merlo, M. Pani, and M. Fornasini, *Journal of Alloys and Compounds* **196**, 145 (1993).
- [5] F. Merlo, M. Pani, and M. Fornasini, *Journal of Alloys and Compounds* **232**, 289 (1996).
- [6] T. Christa and S. Hans-Uwe, *Zeitschrift für Naturforschung B* **36**, 1193 (1981).
- [7] EuCuBi (CuEuBi) crystal structure, Datasheet, 2012, accessed 2017-05-08.
- [8] T. A. V., M. Yuriy, and M. Arthur, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **221**, 539 (2006).
- [9] A. Morozkin, R. Nirmala, and S. Malik, *Journal of Alloys and Compounds* **394**, L9 (2005).
- [10] A. Morozkin, Y. Mozharivskyj, V. Svitlyk, R. Nirmala, and S. Malik, *Intermetallics* **19**, 302 (2011).
- [11] E. Stryjewski and N. Giordano, *Advances in Physics* **26**, 487 (1977).

Calor Específico Magnético

Además de las contribuciones de red y electrónicas al calor específico, existen contribuciones adicionales debidas a las excitaciones magnéticas. Ellas tienen dependencia con la temperatura. Las excitaciones térmicas de las ondas de spin generan contribuciones al calor específico. Las ondas de spin cuantizadas son llamadas magnones y existen dos tipos principales de magnones, dependiendo del orden magnético: magnones ferromagnéticos o magnones antiferromagnéticos. También existe el caso intermedio, pero normalmente se comporta parecido al caso antiferromagnético. Éstos dos tipos de magnones poseen distintas relaciones de dispersión y por lo tanto poseen distintas dependencias con la temperatura para el calor específico.

Magnones Ferromagnéticos

Los magnones ferromagnéticos poseen la siguiente relación de dispersión.

$$\omega_q \propto q^2$$

donde q^1 es pequeña. Lo cual nos lleva a tener una baja frecuencia de densidad de los modos de los magnones

$$\eta(\omega) \propto \sqrt{\omega}$$

Por lo que el calor específico ferromagnético tendrá la contribución

$$C_M = S_f R \left(\frac{k_B T}{2JS} \right)^{3/2}$$

¹ q es el vector de onda de spin

B. CALOR ESPECÍFICO MAGNÉTICO

En esta ecuación, J es el término de intercambio, S es el momento angular de spin y S_f es una constante que depende de la estructura cristalina y se ha calculado para distintos tipos de redes^[9,36].

Magnones Antiferromagnéticos

Por otro lado, los magnones antiferromagnéticos poseen la relación de dispersión:

$$\omega_q \propto q$$

que nos lleva a la densidad de modos para los magnones:

$$\eta(\omega) \propto \omega^2$$

Y de esta forma el calor específico para el caso antiferromagnético será:

$$C_M = S_{\alpha f} R \left(\frac{k_B T}{2J'S} \right)^3$$

Análogamente al caso ferromagnético, J' será el término de intercambio, S es el momento angular y $S_{\alpha f}$ será una constante que depende de la estructura magnética y cristalina que ya se ha calculado para distintos tipos de redes^[13,36].

De esta forma, el calor específico total en el límite a baja temperatura será:

$$C_v = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^{3/2} + \eta T^3$$

Cabe mencionar que al menos alguno de los dos últimos términos será cero.

Uno de los retos al analizar el calor específico para materiales magnéticos consiste en separar la contribución magnética. La entropía provee un análogo cuantitativo que puede ayudar. Integrando el calor específico medido se puede obtener el cambio en la entropía

$$S_e = \int \frac{C_v}{T} dT$$

Para tierras raras (lantánidos) que actúan con momentos localizados con interacciones débiles, cada partícula posee un momento angular intrínseco total J y el estado base será $2J + 1$ veces degenerado. Para altas temperaturas todos estos estados estarán poblados por lo que la entropía magnética deberá ser:

$$S_e = R \ln(2J + 1)$$

donde J es el momento angular total. Comparando las mediciones experimentales y las calculadas, uno puede darse una idea de la degeneración del sistema y en valor de J .

La temperatura a la que S satura nos da información sobre los efectos del campo cristalino eléctrico (CEF por sus siglas en inglés). Los niveles $2J + 1$ se separarán en presencia de algún CEF con separaciones entre niveles del orden de cientos de kelvin y la temperatura de transición del ordenamiento magnético será del orden de décimas de kelvin.

Bibliografía

- [1] Pierre-Louis Dulong Alexis-Thérèse Petit. Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur. *Annales de Chimie et de Physique*, 10:395–413, 1819. [23](#)
- [2] Lenntech BV. Propiedades químicas del bismuto, Junio 2017. [9](#)
- [3] H.-U. Schuster C. Tomuschat. Abx-compounds with a modified ni₂in structure (in german). *Z. Naturforsch. B.*, 36(9):1193–1194, 1981. [7](#)
- [4] H.-U. Schuster C. Tomuschat. Magnetic properties of the compound series eubx with b = ib elements subgroup and x = va elements. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 518(11):161–167, November 1984. [6](#), [7](#)
- [5] Haasen P Cahn R W, editor. *Physical Metallurgy*, chapter Structure of intermetallic compounds, page 220. North-Holland Amsterdam, 3rd edition, 1983. [5](#)
- [6] W G Chu, G H Rao, H F Yang, G Y Liu, W F Liu, and J K Liang. Structure, magnetic properties, and magnetovolume effect of nd 3 fe 26.5 re 2.5. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(19):5035, 2002. [1](#)
- [7] Universidad Autónoma de Madrid. Los compuestos intermetálicos como acumuladores de hidrógeno. rss feed, Septiembre 2010. [1](#)
- [8] Pradeep P. Phule Donald Askeland. *Ciencia e ingeniería de los materiales*. Cengage Learning, 2003. [9](#)
- [9] Masato Endo, Izuru Umehara, Yoshiya Adachi, and Kiyoo Sato Yosikazu Isikawa. Crystalline electric field effect of rni (r: La, pr, nd). *Material Transactions*, 41(3):452–456, 2000. [62](#)
- [10] Ricardo Ferro and Adriana Saccone. *Intermetallic Chemistry*, volume 13 of *Pergamonn Materials*. Elsevier, 1st edition, 2008. [7](#), [9](#)

BIBLIOGRAFÍA

- [11] Robert K. Fitzgerald and Frank H. Verhoek. The law of dulong and petit. *Journal of Chemical Education*, 37(10):545, 1960. [23](#)
- [12] Schulze GER. *Metallphysik*. Akademie-Verlag, 1967. [5](#)
- [13] E.S.R. Gopal. *Specific Heats at Low Temperatures*. The International Cryogenics Monograph Series. Springer-Verlag US, 1966. [62](#)
- [14] Saulius Gražulis, Daniel Chateigner, Robert T. Downs, A. F. T. Yokochi, Miguel Quirós, Luca Lutterotti, Elena Manakova, Justas Butkus, Peter Moeck, and Armel Le Bail. Crystallography Open Database – an open-access collection of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, 42(4):726–729, Aug 2009. [31](#)
- [15] Sachin Gupta and K.G. Suresh. Review on magnetic and related properties of {RTX} compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 618:562 – 606, 2015. [1](#)
- [16] Rudolf P. Huebener. *Magnetism: Order Among the Elementary Magnets*, pages 163–181. Springer International Publishing, Cham, 2016. [18](#), [19](#)
- [17] Gladyshevskii E. I., Bodak O., Westbrook J. H., and Fleischer R. L. *Intermetallic compounds: Principles and Practice*, volume 1. Wiley, 1994. [5](#)
- [18] D. Kaczorowski, A. Leithe-Jasper, P. Rogl, H. Flandorfer, T. Cichorek, R. Pietri, and B. Andraka. Magnetic, thermodynamic, and electrical transport properties of ternary equiatomic ytterbium compounds YbTM(t =transition metal, $m = \text{Sn}$ and bi). *Phys. Rev. B*, 60:422–433, Jul 1999. [6](#), [7](#), [8](#)
- [19] E. Krebs. *The History and Use of Our Earth's Chemical Elements: A Reference Guide*. Greenwood, 2 edition, 2006. [12](#)
- [20] Ling-Wei Li. Review of magnetic properties and magnetocaloric effect in the intermetallic compounds of rare earth with low boiling point metals. *Chinese Physics B*, 25(3):037502, 2016. [1](#)
- [21] David R. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press Inc., 9^o edition, 2009. [9](#)
- [22] Q L Liu, J K Liang, J Xu, X L Chen, Y Shi, and B G Shen. The structure and uniaxial magnetocrystalline anisotropy of novel intermetallic compounds. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(45):9947, 1997. [1](#)

-
- [23] Q L Liu, G H Rao, and J K Liang. Structure and magnetic properties of the intermetallic compounds $\text{gd}_3\text{fe}_{29-x}\text{ta}_x$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(25):5473, 2000. [1](#)
- [24] Arthur Mar. Chapter 227 bismuthides. In Jean-Claude G. Bunzli Karl A. Gschneidner and Vitalij K. Pecharsky, editors, *Handbook of Physics and Chemistry of Rare Earths*, volume 36 of *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, pages 1 – 82. Elsevier, 2006. [11](#)
- [25] F. Merlo, M. Pani, and M.L. Fornasini. Rmx compounds formed by alkaline earths, europium and ytterbium—i. ternary phases with $m = \text{cu, ag, au}$; $x = \text{sb, bi}$. *Journal of the Less Common Metals*, 166(2):319 – 327, 1990. [6](#), [7](#)
- [26] F. Merlo, M. Pani, and M.L. Fornasini. Electrical resistivity of the rmbi phases with $r = \text{ca, yb}$ and $m = \text{cu, ag, au}$. *Journal of Alloys and Compounds*, 221(1):280 – 283, 1995. [7](#)
- [27] Bruce M. Moskowitz. Environmental magnetism workshop. In *Hitchhiker's Guide to Magnetism*. Institute for Rock Magnetism, June 1991. [18](#)
- [28] M. Louis Néel. Propriétés magnétiques des ferrites ; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme. *Ann. Phys.-Paris*, 12(3):137–198, Mars-Avril 1948. [18](#)
- [29] Linus Pauling. *Química General*. Aguilar, 1980. [8](#)
- [30] Springer International Publishing. The research solution for identifying material properties. [31](#)
- [31] H. M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2(2):65–71, Jun 1969. [35](#)
- [32] Luz Amparo Palacio Santos. Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición. *Revista Facultad de Ingeniería Antioquia Medellín*, 1(32):51–61, Diciembre 2004. [8](#)
- [33] Gerard Sauthoff. *Intermetallics*, chapter Introduction, pages 1–5. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007. [5](#)
- [34] Nicola A. Spaldin. *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press, 2nd edition, 2010. [18](#)
- [35] E. Stryjewski and N. Giordano. Metamagnetism. *Advances in Physics*, 26(5):487–650, 1977. [20](#)

BIBLIOGRAFÍA

- [36] Ahmet Tari. *The Specific Heat of Matter at Low Temperatures*. Imperial College Press, August 2003. [24](#), [46](#), [62](#)
- [37] A. Tkachuk, Y. Mozharivskyj, and A. Mar. Low- and high-temperature structures of ybcubi. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 221:539–542, 2009. [6](#)
- [38] Brian H. Toby and Robert B. Von Dreele. *GSAS-II*: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. *Journal of Applied Crystallography*, 46(2):544–549, Apr 2013. [31](#), [35](#)
- [39] S. Tumanski. *Handbook of magnetic measurements*. Series in Sensors. CRC Press, June 2011. [15](#)
- [40] Sixuan Zhou, Trinath Mishra, Man Wang, Michael Shatruk, Huibo Cao, and Susan E. Lattuner. Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of novel intermetallic compounds $r_2\text{co}_2\text{sic}$ ($r = \text{pr, nd}$). *Inorganic Chemistry*, 53(12):6141–6148, 2014. PMID: 24898034. [1](#)