



00358
A

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE SISTEMAS
SUPERCONDUCTORES Y MAGNÉTICOS A ALTAS
PRESIONES**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS (CIENCIA DE MATERIALES)

PRESENTA:

RICHART FALCONI CALDERÓN

DIRIGIDA POR:

DR. ROBERTO ESCUDERO DERAT



MÉXICO, D. F.

SEPTIEMBRE, 2003



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.

B

Nils Ardentibus Arduum

PAGINACIÓN DISCONTINUA

H

Dedicatoria

Al Primero y el Último.

Agradecimientos

Es una gran satisfacción agradecer a todos aquellos que estuvieron involucrados en el desarrollo de esta investigación.

Mi reconocimiento a Don Santana Falconi y a Doña Ninfa Calderón por idear el plan y sustentarlo efectivamente, por rodearme de la grata compañía de: Robert, Ofelia, Belsa, Dorca, Bety, Samuel e Itzel, mis hermanos, a quienes doy gracias por su afecto aterrizado.

Con inmensa gratitud a mi esposa Adelita Servín y a mi retoño Jenner Falconi, todo lo que pueda decir retóricamente no abarcará lo que han hecho por mí, los quiero un infinito.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la **UNAM**:

A las Instituciones: Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA), Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), proyecto C0017-B) e IIM-UNAM por brindarme el soporte económico.

El cauce de este trabajo de investigación solo debo al Dr. Roberto Escudero Derat, asesor y director de esta tesis, a quien doy mi más sincero agradecimiento por simpatizar con mis logros y ayudar a alcanzarlos.

Agradezco también a cada uno de los integrantes del jurado, los Drs.: Rafael Barrio Paredes, Tatsuo Akachi Miyasaki, Chumin Wang Chen, Mamiel de Llano de la Garza, Doroteo Mendoza López y Oracio Navarro Chávez por mejorar el contenido de este trabajo con sus comentarios.

Extiendo también mi apreciación a los Drs. Mamiel Nuñez Regueiro y Anthony Briggs del CNRS, Grenoble Francia, por las mediciones en algunos sistemas y sus valiosas discusiones. Al Dr. Francisco Morales Leal por sus sugerencias y desinteresada ayuda en el laboratorio y al Técnico Fernando Silvar por el suministro de helio líquido.

Gracias personalizadas para mis camaradas: Alejandro C. Durán, Raúl Escamilla, Alma Rosa y compañía, Hugo Mosqueda, Ricardo Rangel y Eduardo Verdín por las frecuentes dotaciones de entusiasmo. Terminó esta parte, no sin antes dar las merecidas gracias a las familias; Falconi Esteban, Servín Domínguez, Corona Huerta y Hernández Cordero por sus apoyos constantes.

Resumen

Esta tesis versa sobre el estudio de tres diferentes tipos de sistemas sometidos a altas presiones; borocarburos RT_2B_2C (R = tierra rara, T = elemento de transición), el compuesto MgB_2 y nanotubos de carbono de una capa de grafeno (SWNTs). En función de sus propiedades electrónicas, estos materiales pueden clasificarse como sistemas de una y tres dimensiones. Dentro de los tridimensionales se encuentran los borocarburos. El MgB_2 posee bandas electrónicas de dos y tres dimensiones, sin embargo, debido a la estructura espacial y densidad de estados electrónica, se puede denotar como tridimensional. Los SWNTs conforman la última parte de este estudio y entran en la categoría de sistemas nanoscópicos unidimensionales. En este trabajo se presenta el estudio del comportamiento electrónico de los sistemas anteriores sometidos a presiones hidrostáticas o cuasihidrostáticas elevadas.

Para generar altas presiones utilizamos una celda de diamantes. Desarrollamos una técnica que nos permitió realizar estudios del comportamiento de la resistividad eléctrica en función de la temperatura y la presión, desde temperatura ambiente hasta alrededor de 1.8 K. Las presiones que la celda nos permite obtener son de alrededor de 20 GPa.

En el caso de los borocarburos se analizó la competencia entre superconductividad y magnetismo en monocristales de $HoNi_2B_2C$ y $DyNi_2B_2C$. El primer compuesto presenta superconductividad reentrante y ordenamiento magnético mientras que el segundo se caracteriza por ordenarse magnéticamente antes de entrar al estado superconductor. Los resultados muestran que en $HoNi_2B_2C$ la superconductividad y el magnetismo dependen uno del otro, en tanto que en $DyNi_2B_2C$, la desaparición de la superconductividad no afecta al ordenamiento magnético. Dentro del estudio de los borocarburos se analizaron también los efectos de la presión en los compuestos isomorfos: $PrNi_2B_2C$, $PrCo_2B_2C$ y $PrPt_2B_2C$. Los comportamientos electrónicos que hemos encontrado son: ordenamientos magnéticos, comportamiento tipo fermión pesado y superconductividad. Comparativamente analizamos los efectos de la presión externa y la presión química interna. Asimismo, se investigó la variación de la interacción de intercambio indirecta RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida) en los procesos electrónicos de algunos borocarburos.

En MgB_2 mostramos que la transición superconductor varía de forma anómala bajo presión. Tal anomalía la hemos asociado a modificaciones estructurales en los planos de boro. Los resultados fueron analizados de acuerdo a BCS y a un modelo teórico reciente que asocia a los huecos el fenómeno de la superconductividad.

Como parte final de este trabajo estudiamos el comportamiento electrónico de los SWNTs bajo presiones cuasihidrostáticas. Encontramos un comportamiento electrónico complejo que fluctúa desde un líquido de Luttinger, pasando por procesos tipo Kondo, hasta posible superconductividad a altas presiones.

Abstract

This thesis shows the high pressure studies on three different types of systems; the RT_2B_2C borocarbides (R = rare earth, and T = transition element), the MgB_2 compound and single-walled carbon nanotubes (SWNTs). In agreement with their electronic properties, these materials can be qualified as one and three-dimensional systems. As the three-dimensional ones are the intermetallic: RT_2B_2C . MgB_2 possesses two and three-dimensional electronic bands, however it has both a spatial structure and density of state characteristic of a three dimensional system. The study of SWNTs, which enter in the unidimensional nanoscopic system category, conforms the last part of this work. The changes in the electronic behavior of the above materials under hydrostatic or quasi-hydrostatic pressure are mainly analyzed.

To generate high pressure a diamond cell was used and a technology skill to measure electronic electrical resistivity as a function of temperature and pressure was implemented. The measurements were performed from room temperature down to 1.8 K. The diamond cell is designed to obtain pressures up to about 20 GPa.

In the case of the borocarbides we study the competence between superconductivity and magnetism in single crystals of $HoNi_2B_2C$ and $DyNi_2B_2C$. The former shows reentrant superconductivity and magnetic ordering whereas the later suffers a magnetic ordering before become superconducting. We find that in $HoNi_2B_2C$ compound the superconducting and magnetic state does depend each other, but not this way in $DyNi_2B_2C$, where the disappearance of the superconductivity under pressure does not affect the magnetic ordering. The effects of the pressure in the isomorphous based praseodymium compounds, $PrNi_2B_2C$, $PrCo_2B_2C$, and $PrPt_2B_2C$ are also discussed. In them we found electronic behaviors like: magnetic ordering, heavy fermion behavior and superconductivity. In these systems a comparative analysis between the effects of external pressure and those of the internal chemical pressure is done. On the other hand we investigated the variation of the indirect exchange interaction RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida) in the electronic processes in some borocarbides.

In MgB_2 we found that the transition temperature follows an anomalous variation with the pressure. Such anomaly has been correlated to a structural modification in the borane plane with pressure. A discussion from the point of view of the BCS theory and a recently theoretical model that proposes superconductivity by holes is also done.

Finally, we study the electronic states of the SWNTs compressed under quasihydrostatic pressures. We found complex electronic behavior which fluctuates between Luttinger Liquid, Kondo type, and possible superconducting behavior at high pressures.

Índice General

Agradecimientos	ii
Resumen	iii
Abstract	iv
Introducción	1
1 Magnetismo y superconductividad bajo altas presiones	5
1.1 Generalidades	5
1.1.1 Presión vs magnetismo	5
1.1.2 Presión vs superconductividad	8
1.2 Superconductores magnéticamente ordenados	11
1.2.1 Superconductividad y fenómenos magnéticos	13
1.2.2 Una nueva clase de sistemas superconductores magnéticos	14
1.3 Sistemas intermetálicos RNi_2B_2C ; $R =$ tierra rara	15
1.3.1 Estequiometría y estructura cristalina	16
1.3.2 Estructura electrónica	19
1.4 Superconductividad y magnetismo en RNi_2B_2C	22
1.4.1 RNi_2B_2C no-superconductores y no-magnéticos	24
1.4.2 RNi_2B_2C superconductores no-magnéticos	26
1.4.3 RNi_2B_2C magnéticos no-superconductores	28
1.4.4 RNi_2B_2C superconductores antiferromagnéticos	32
1.5 Factor de escalamiento de Gennes vs T_N y T_C	39
1.6 La interacción de intercambio electrónica	41
1.6.1 Interacción indirecta RKKY	41
1.6.2 Resistividad por espines desordenados	43
2 Generación de altas presiones y metodología experimental	53
2.1 Técnicas de generación	53
2.1.1 Técnicas dinámicas	53
2.1.2 Técnicas estáticas	54
2.1.3 Tipos de diamantes	58
2.1.4 Gaskets	59
2.1.5 Medios transmisores de presión	60

2.2	Técnicas de Medición	61
2.2.1	Fluorescencia del rubí	61
2.2.2	Transiciones superconductoras	63
2.3	Procedimiento experimental	64
2.3.1	Síntesis de los sistemas RNi_2B_2C	64
2.3.2	Técnica de montaje de la muestra en la celda	65
3	Efectos de la presión en RNi_2B_2C; ($R = Ho, Dy, Pr$) y algunos isomorfos	71
3.1	Compuestos basados en Níquel	71
3.1.1	$HoNi_2B_2C$	71
3.1.2	$DyNi_2B_2C$	82
3.1.3	$PrNi_2B_2C$	86
3.1.4	Una estimación de la interacción de intercambio en $(Dy, Pr)Ni_2B_2C$	89
3.2	Compuestos isomorfos con Pr	93
3.2.1	$PrCo_2B_2C$ y $PrPt_2B_2C$; una comparación con $PrNi_2B_2C$	93
4	El sistema MgB_2	105
4.1	Introducción	105
4.2	Estructura cristalina	107
4.3	Características electrónicas	107
4.3.1	Densidad de estados	108
4.3.2	Calor específico	111
4.4	Efectos de la presión	112
4.4.1	Preparación de la muestra	114
5	Sistemas nanoscópicos	123
5.1	Formas alotrópicas del carbono	123
5.2	Nanoestructuras de carbono	124
5.2.1	Fulerenos	124
5.2.2	Nanotubos	125
5.3	Características estructurales y electrónicas	128
5.4	Nanotubos bajo presión	131
5.4.1	Acercas de las muestras utilizadas	131
5.4.2	Efectos de la presión	133
6	Conclusiones	145
	Apéndices	149
A	Artículos de esta tesis	151

Introducción

La presión y la temperatura son dos variables termodinámicas ampliamente utilizadas en el campo de la física y la química para provocar cambios significativos en las propiedades electrónicas de la materia. En este aspecto, las dos variables han desempeñado conjuntamente un papel importante y han mostrado que poseen una gran capacidad cuando se trata de modificar a los materiales. La formación de nuevos elementos químicos, la metalización del hidrógeno, la transformación de grafito en diamante y muchos otros fenómenos, no hubiesen sido posibles sin su aplicación.

Las magnitudes de presión y temperatura que se pueden alcanzar hoy día en el laboratorio, no se comparan con las condiciones extremas que se encuentran en el universo; en el centro del Sol estas magnitudes han sido estimadas en 10^7 GPa ($\sim 10^{11}$ atm) y 10^8 K. Sin embargo, las condiciones de presión y temperatura que existen en el centro de la Tierra: 364 GPa ($\sim 4 \times 10^6$ atm) y 5000 K han sido ya duplicadas en el laboratorio y, al igual que las temperaturas ultrabajas, están disponibles para el campo de la investigación. Estos alcances han abierto nuevos derroteros en terrenos no explorados de la física y han provisto a los científicos de un gran potencial para estudiar las diversas propiedades de la materia.

El escudriñamiento de la materia sometida a condiciones extremas ha revelado algunos de los más grandes secretos de la naturaleza. Fue sometiendo el elemento Hg bajo condiciones extremas de temperatura que, a principios del siglo pasado, se llevó a cabo el hallazgo de uno de los fenómenos más sorprendentes e intrigantes de la física del estado sólido: la superconductividad, un estado caracterizado por resistencia eléctrica cero y efecto Meissner. Conjuntamente, la experimentación con altas presiones ha desempeñado un papel crucial, principalmente por su capacidad para crear nuevas materiales que requieren condiciones especiales de síntesis, así como el de alterar las propiedades de los ya existentes. Como un ejemplo, al colocar bajo condiciones controladas de temperatura y presión y en la estequiometría apropiada a los óxidos de Hg, Ba, Ca y Cu lo que se obtiene es un nuevo material, el compuesto $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.15}$. Este nuevo sistema, que posiblemente no se encuentra en forma natural, posee hoy día el record de la temperatura de transición superconductora más alta (164 K a una presión de 30 GPa)¹. Por otro lado,

¹U. Gao, *et al.*, Phys. Rev. B 50, 4260 (1994).

la presión ha logrado que el número de elementos y compuestos superconductores aumente significativamente. Así, la superconductividad se ha encontrado en los 22 elementos del sistema periódico: B, O, Si, P, S, Ca, Sc, Fe, Ge, As, Se, Br, Sr, Y, Sb, Te, I, Cs, Ba, Bi, Ce y Lu. De igual manera, en los compuestos orgánicos (TMTSF)₂PF₆ (el primer superconductor orgánico, $T_c = 1.1$ K a 0.65 GPa)² y (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]C (el superconductor orgánico con la más alta T_c ; 12.7 K a 0.03 GPa)³. Estos hallazgos han hecho creer que la aplicación simultánea de presión y temperatura, a combinaciones arbitrarias de cualquiera de los 92 elementos naturales, podría dar origen a una enorme variedad de nuevos e interesantes materiales. De ser esto así, una gran cantidad de materiales tecnológicamente importantes, tales como los superconductores a temperatura ambiente, estarían únicamente esperando el turno para ser sintetizados.

La experimentación con altas presiones es una herramienta eficaz en la preparación de nuevos materiales de posible interés básico o aplicado. Su uso es importante en la preparación de compuestos de baja estabilidad o de carácter metaestable. De manera general, la presión es útil para generar nuevas fases cristalográficas, estados de valencia intermedios o elevados (ya sea en metales de transición o en elementos de las tierras raras), la investigación de transformaciones estructurales e igualmente en la comprobación de predicciones teóricas. De este modo, la presión es una variable termodinámica que puede utilizarse no solamente para crear nuevos materiales, sino también para entender mejor a los que ya existen.

En este trabajo nos hemos involucrado con experimentos a altas presiones. Sin embargo, nuestro principal objetivo no ha sido el de sintetizar nuevos materiales, sino el de estudiar los efectos que la presión provoca en sus propiedades electrónicas. En particular, estamos interesados en la electrónica de tres diferentes tipos de sistemas: los compuestos intermetálicos $R\text{T}_2\text{B}_2\text{C}$ (R = elemento de las tierras raras, T = elemento de transición), el compuesto MgB_2 y nanotubos de carbono de una capa de grafeno.

Estudiamos inicialmente a los compuestos del tipo $R\text{T}_2\text{B}_2\text{C}$ los cuales, por sus propiedades electrónicas, pueden clasificarse como sistemas tridimensionales. Estos sistemas descubiertos recientemente⁴ tienen la particularidad de presentar *la coexistencia de superconductividad (SC) y magnetismo*, por lo cual se perfilan como excelentes candidatos para el estudio del antagonismo, aparentemente irreductible, entre estos dos fenómenos mutuamente excluyentes. A pesar de la presencia de metales de transición magnéticos, las propiedades magnéticas que los caracteriza están vinculadas exclusivamente a los momentos magnéticos localizados del elemento lantánido. De este modo, dependiendo del átomo R , estos materiales muestran una gran variedad de ordenamientos magnéticos. Una de las principales motivaciones para estudiar estos nuevos sistemas se originó al conocer los posibles efectos que la presión puede causar al magnetismo (y de allí al

²D. Jerome, *et al.*, Phys. Lett. (Paris) **41**, L95 (1980).

³J. M. Williams *et al.*, Inorgan. Chem. **20**, 3272 (1980).

⁴R. Nagarajan, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **72**, 274 (1994); P. C. Canfield, *et al.*, Physics Today **51**, 40 (1998).

Introducción

estado superconductor) de sistemas relativamente simples como veremos adelante. Entre los materiales que pertenecen a esta familia, hemos seleccionado a aquellos en los que el magnetismo y la superconductividad se presentan ya sean ambos, o uno a la vez en el mismo material. En estos se analiza la interacción electrónica que da origen a los ordenamientos magnéticos y su correlación con la presencia o ausencia de la SC.

Como segundo caso de estudio presentamos también resultados sobre las propiedades de transporte electrónico a altas presiones y bajas temperaturas del superconductor intermetálico MgB_2 , cuya superconductividad fue descubierta recientemente⁵. Este compuesto, con una estructura cristalina relativamente sencilla, ha despertado gran interés por ser el sistema binario con la más alta T_c . En el aspecto electrónico el MgB_2 posee bandas tridimensionales y bidimensionales las cuales tienen influencias diferentes a altas y bajas temperaturas. Los estudios con alta presión, veremos, arrojan luz sobre el mecanismo que da origen a sus propiedades superconductoras.

Nuestro estudio termina considerando un tópico actualmente muy relevante en la investigación mundial, los sistemas nanoscópicos de carbono⁶, los cuales estructural y electrónicamente se comportan como sistemas unidimensionales. Describimos los diferentes tipos de estructuras en los que se pueden formar y sus respectivos comportamientos electrónicos. En este trabajo, muestras formadas por nanotubos de una capa de grafeno son sometidas a altas presiones. Los resultados experimentales nos revelan comportamientos electrónicos complejos los cuales analizamos y comparamos con resultados teóricos.

En cuanto a las formas, la tesis ha sido estructurada como sigue: En el primer capítulo se describen los efectos de la presión en el terreno de la superconductividad y el magnetismo de sistemas simples. Se describe brevemente el marco histórico del problema de la coexistencia de la SC y fenómenos magnéticos, siguiendo una ruta que nos lleva hasta los sistemas intermetálicos RnT_2B_2C . En este mismo capítulo se hace un acercamiento más profundo a estos sistemas, se describen sus características más sobresalientes clasificándolos de acuerdo a la presencia o ausencia de transiciones superconductoras y magnéticas. Esto responde al hecho de que no todos los elementos de la familia son superconductores y/o magnéticos. Una descripción de la interacción electrónica que origina los ordenamientos magnéticos en esta familia es hecha también en esta parte. En el segundo capítulo se describen las herramientas de trabajo que nos permitieron realizar con éxito los experimentos de altas presiones, poniendo énfasis en la técnica empleada, en los procedimientos y detalles finos que hicieron posible las mediciones experimentales con altas presiones. En el capítulo 3, estudiamos los efectos de la presión sobre la resistividad eléctrica de los monocristales RNi_2B_2C . ($R = Ho, Dy, Pr$). Determinamos el efecto en las transiciones magnéticas y superconductoras. Principalmente, se analiza el comportamiento que adquiere la interacción electrónica responsable de los ordenamientos magnéticos en estos sistemas, explorando su relación con la presencia o ausencia del estado superconductor. Estudiamos, además, los efectos

⁵J. Akimitsu, *et al.*, Nature (London) **410**, 63 (2001).

⁶S. Iijima, Nature **354**, 56 (1991).

de la presión química en estos compuestos a través del estudio de los sistemas isomorfos $P_T T_2 B_2 C$, ($T = Ni, Cu, Pt$). En el capítulo 4 se abordan los aspectos más interesantes del superconductor MgB_2 . Los resultados experimentales son analizados desde el punto de vista de las predicciones de la teoría BCS y la teoría de la superconductividad por huecos. En el capítulo 5 nos enfocamos en uno de los temas de enorme importancia en la física actual: sistemas nanoscópicos de carbono, en particular a los compuestos conocidos como *nanotubos*. Se analiza el papel que desempeñan las impurezas magnéticas (catalizadores) en los comportamientos complejos que adquiere bajo presión. Finalmente, breves conclusiones resumen todo el trabajo en el capítulo 6 el cual desemboca en una propuesta de trabajos futuros.

Antes del punto final de la tesis se ha añadido un apéndice sobre las publicaciones que resultaron de este trabajo de investigación.

Capítulo 1

Magnetismo y superconductividad bajo altas presiones

1.1 Generalidades

1.1.1 Presión vs magnetismo

Un estudio interesante acerca de lo que puede suceder cuando un material magnético es sometido a altas compresiones ha sido realizado por Schilling [1]. Considerando el caso más simple, como se hace en muchos problemas de la física, Schilling estudió el efecto de la presión sobre el magnetismo de los átomos libres. Posteriormente, empleando tales resultados, abordó el caso más complejo; el efecto de la presión sobre el magnetismo de un sólido. El parámetro empleado para evaluar los cambios de las propiedades eléctricas y magnéticas fue la separación interatómica promedio $l_p = V_u^{1/3}$, donde V_u es el volumen disponible por átomo. Se sabe que la conductividad eléctrica de un agregado de átomos normalmente se incrementa con la disminución de l_p (lo cual se logra incrementando la presión, siempre y cuando no se forme una brecha prohibida de energía), debido a que los niveles atómicos discretos se desdoblán formando bandas de conducción. Esto es cierto para el caso de la conductividad eléctrica; sin embargo, en el caso de la dependencia del estado magnético sobre la variación de l_p , se encuentra una mayor complejidad.

Schilling mostró que existe una relación entre la separación interatómica promedio l_p y el estado magnético de un material. Para ello consideró el efecto que la condensación al estado sólido de los átomos magnéticos libres provoca en sus propiedades magnéticas. De todos los tipos de átomos neutros libres del sistema periódico, únicamente 76 de ellos poseen un momento magnético bien definido. Si a estos átomos se les permite condensar al estado sólido, se encuentra que la mayoría de ellos pierde su momento magnético [2], de hecho, sólo 23 elementos de las series 4f, 5f y 3d, y además el oxígeno, logran retenerlo. Basados en estos hechos podemos inferir si una mayor reducción de l_p , sujetando al sólido magnético a altas presiones, podría conducir a la destrucción completa de su magnetismo.

Magnetismo Bajo Presión

$$R_{SS} = l_p / 2$$

$$\sigma = R_{SS} / R_{mo}$$

l_p = Separación Interatómica Promedio

	σ
Sm	5.7
Cf	3.8
Fe	3.5
Nb	2.0

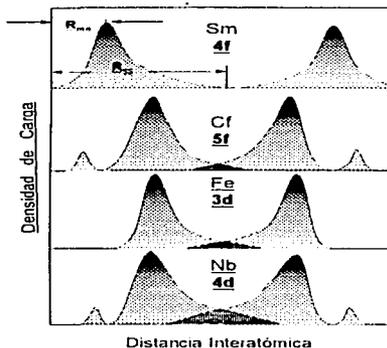


Figura 1.1: Densidad de carga de las funciones de onda atómicas responsables del magnetismo en los átomos Sm, Cf, Fe y Nb. Nótese el aumento del traslape de arriba hacia abajo [4].

Para tener una idea de lo que puede suceder, considere la densidad de carga electrónica de las funciones de onda atómicas responsables del magnetismo en los átomos libres de las series 4f, 5f, 3d y 4d. Supongamos la existencia de un material formado por dos átomos. Las funciones de onda de los dos átomos colocados a una distancia que corresponde a la de vecinos más cercanos puede verse en la figura 1.1. En esta figura se observa que el grado de traslape entre los orbitales atómicos se incrementa apreciablemente de arriba hacia abajo, desde una magnitud insignificante para los orbitales 4f, hasta apreciable para los 4d (esto no necesariamente se cumple en un sólido ya que depende de su simetría espacial). El caso anterior resulta interesante cuando sabemos que los elementos considerados (Sm, Cf, Fe, y Nb), experimentan un grado creciente de dificultad (de arriba hacia abajo) en la retención de su magnetismo (el Nb no es magnético). Se concluye que el grado de traslape entre los orbitales es un parámetro relevante para entender los cambios que el magnetismo puede experimentar bajo presión.

En una cuantificación cruda del grado de traslape, se considera el cociente $\sigma = R_{SS}/R_{mo}$ en donde R_{SS} es la mitad de la separación interatómica promedio $R_{SS} = l_p/2$ y R_{mo} el radio para el máximo en la densidad de carga del orbital magnético (Fig. 1.1). Utilizando los valores experimentales para R_{SS} y R_{mo} , Schilling [2] encontró valores σ de 5.7, 3.8, 3.5, y 2.0 para Sm, Cf, Fe, y Nb respectivamente. Estos datos muestran que la mayor magnitud

1.1 Generalidades

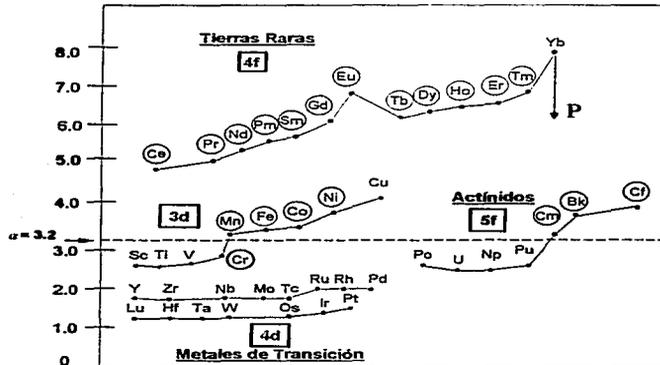


Figura 1.2: Variación del parámetro $\sigma = R_{99}/R_{110}$ a través del sistema periódico [1].

de σ está asociada al elemento Sm, el cual dentro de la serie anterior posee un momento magnético mayor. Por otra parte, el valor más pequeño de σ corresponde al Nb, un elemento no magnético. Lo anterior indica que la magnitud de σ mantiene una correlación directa con la fortaleza del magnetismo en la serie anterior. En la Fig. 1.2 se grafican los valores σ para algunos elementos de la tabla periódica (con número atómico $Z < 98$). Encerrados en círculos están aquellos que presentan magnetismo localizado o itinerante en el estado sólido [1]. La flecha indica que σ tiende a disminuir con la presión. Los cálculos de σ para tales los elementos revelaron que era posible fijar un valor crítico para el cual los elementos magnéticos se separaban de los no-magnéticos, con la excepción del cromo y el oxígeno. En particular se observa que la magnitud de σ disminuye invariablemente en los elementos magnéticos al ser estos sometidos a elevadas presiones (~ 100 GPa). En los estudios realizados por Schilling se concluye que si la presión disminuye el valor de σ por debajo del valor crítico, $\sigma_{uc} = 3.2$, los elementos magnéticos entrarán a un estado no-magnético pasando, muy posiblemente, por diferentes fenómenos magnéticos.

Los resultados anteriores dan la impresión de que el magnetismo de cualquier sólido magnético tiende a desaparecer cuando éste es sometido a altas presiones. Sin embargo, cuando tratamos materiales tales como aleaciones u otros compuestos donde las propiedades magnéticas dependen de la simetría estructural y, por su correlación con otros fenómenos, son complejas, el efecto de la presión sobre el magnetismo es también complejo. El problema se complica cuando se tienen sistemas que presentan superconductividad y magnetismo

en un mismo espacio o volumen. Estudiar los efectos que la presión pueda ejercer sobre el magnetismo y su correlación con aquéllos que la misma pueda ejercer sobre la superconductividad es útil para poder entender las interacciones electrónicas y magnéticas que imperan en los sistemas y que pueden estar dando origen a los diferentes fenómenos electrónicos.

1.1.2 Presión vs superconductividad

Hemos visto que los experimentos con altas presiones han extendido el número de elementos superconductores de 29 a 51. De este modo se han agregado un total de 22 elementos más a la lista; casi la mitad del número de elementos superconductores naturales del sistema periódico. Este hecho, sin embargo, no implica que la presión siempre favorece al estado superconductor; muy posiblemente resulta lo contrario. La mayoría de los 22 superconductores de la Tabla Periódica creados por presión entran al estado de SC siguiendo una transición aislante-metal. De este modo, es probable que la SC inducida por presión surja acompañada de transiciones de fases estructurales. Tal es el caso del Ge y el Si, en donde una presión cercana a los 11 GPa hace que estos dos semiconductores, cuya estructura es de tipo diamante, sean convertidos en excelentes metales con una estructura similar a la del plomo β [3, 4]. En una gran cantidad de superconductores, T_c disminuye rápidamente bajo presión y un valor positivo de dT_c/dP es poco frecuente. La razón de este hecho puede entenderse considerando los superconductores metálicos más simples, tales como: Al, Sn y Pb ($T_c = 1.14$ K, 3.73 K y 7.20 K respectivamente) donde los electrones de conducción poseen un carácter *s-p*. En todos los superconductores metálicos simples, dT_c/dP es negativo [5]; por ejemplo, Sn (-0.482 K/GPa), In (-0.381 K/GPa), y Pb (-0.365 K/GPa). Se ha observado que esta disminución no es un efecto electrónico, sino que surge predominantemente del aumento de la frecuencia fonónica con el incremento de la presión.

Situando lo anterior sobre bases más sólidas, consideremos la expresión de la temperatura de transición superconductor de la teoría BCS. En esta teoría, el estado superconductor depende de las propiedades electrónicas y fonónicas de acuerdo con la siguiente relación:

$$T_c \approx \langle \omega \rangle e^{-1/V(W)N(E_F)} \quad (1.1)$$

donde $\langle \omega \rangle$ es la frecuencia promedio de las vibraciones de la red (fonónica), $V(W)$ es el potencial atractivo del apareamiento electrónico (dependiente de la frecuencia W) y $N(E_F)$ es la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi. De acuerdo con la teoría anterior, el aumento en la frecuencia de las vibraciones de la red bajo presión, más que los pequeños cambios en $N(E_F)$, es la responsable del decrecimiento universal de T_c [6]. La interacción de apareamiento $V(W)$ disminuye apreciablemente con el incremento de la frecuencia fonónica, lo cual hace más difícil el acoplamiento de los electrones con los fonones de la red cristalina. Para abundar más sobre esto, consideremos la derivada parcial con respecto a la presión

1.1 Generalidades

del logaritmo de la ecuación 1.1.

$$\ln T_c = \ln(\omega) - \frac{1}{NV} \quad (1.2)$$

$$\frac{\partial \ln T_c}{\partial P} = \frac{\partial(\omega)}{\partial P} - \frac{\partial}{\partial P} \left[\frac{1}{NV} \right] \quad (1.3)$$

$\frac{\partial \ln T_c}{\partial P} = \frac{\partial(\omega)}{\partial P} - \left[-\frac{\frac{\partial NV}{\partial P}}{(NV)^2} \right] = \frac{\partial(\omega)}{\partial P} + \frac{1}{NV} \left[\frac{\partial(NV)}{\partial P} \right]$, la cual puede expresarse como:

$\frac{\partial \ln T_c}{\partial P} = \frac{\partial(\omega)}{\partial P} + \frac{1}{NV} \left[\frac{\partial \ln VN(E_F)}{\partial P} \right]$, pero de la Ec. 1.3 tenemos que:

$$\frac{1}{NV} = \ln \frac{\langle \omega \rangle}{T_c}, \text{ por lo tanto:}$$

$$\frac{\partial \ln T_c}{\partial P} = \frac{1}{T_c} \frac{\partial T_c}{\partial P} = \frac{\partial \ln(\omega)}{\partial P} + \left[\ln \frac{\langle \omega \rangle}{T_c} \right] \left[\frac{\partial \ln VN(E_F)}{\partial P} \right]. \quad (1.4)$$

El primer término de la derecha es positivo pero relativamente pequeño. El primer término en paréntesis cuadrados del lado derecho es normalmente positivo, por lo tanto el signo de $\partial \ln(T_c)/\partial P$ queda determinado por el signo de $\partial \ln[V(W)N(E_F)]/\partial P$, el cual es negativo para metales simples, ya que tanto $V(W)$ (principalmente) y $N(E_F)$ disminuyen bajo presión. La $N(E_F)$ disminuye bajo presión puesto que los electrones s , p en los metales simples son casi libres y, por tanto, uno espera que $N(E_F) \sim V^{2/3}$ de tal forma que, bajo presión, $N(E_F)$ disminuye más lentamente que el volumen de la muestra. Sin embargo, la principal razón de la disminución de T_c con la presión es que el potencial de apareamiento, $V(W)$, disminuye considerablemente debido al incremento de las frecuencias fonónicas que provoca que el acoplamiento electrón fonón sea más difícil. Bajo estas consideraciones, $\partial \ln(T_c)/\partial P = (1/T_c) \partial T_c / \partial P$ aumenta al disminuir T_c , tal como se ha observado experimentalmente. En el caso de los metales de transición superconductores, $N(E_F)$ puede aumentar o disminuir considerablemente debido a la estructura altamente estrecha de la banda d y a la transferencia $s-d$ inducida por presión. De esta manera para metales de transición, el signo de $\partial \ln(T_c)/\partial P$ puede ser positivo o negativo.

Para poner la discusión anterior sobre bases más cuantitativas, es necesario considerar la ecuación de McMillan [7]

$$T_c \approx \frac{\langle \omega \rangle}{1.20} \exp \left\{ \frac{-1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)} \right\}, \quad (1.5)$$

esta ecuación conecta los valores de T_c con parámetros fundamentales tales como: el acoplamiento electrón-fonón λ , la frecuencia fonónica promedio $\langle \omega \rangle$ y el pseudopotencial de

CON
DE ORIGEN

repulsión coulombiano μ^* . El valor de μ^* es generalmente pequeño, del orden de $\mu^* = 0.1$. El parámetro de acoplamiento electrón-fonón λ se define como $\lambda = N(E_F)\langle I^2 \rangle / [M(\omega^2)]$, donde $\langle I^2 \rangle$ es el promedio del cuadrado del elemento de la matriz electrónica, M la masa molecular y (ω^2) el promedio de la frecuencia fonónica. Tomando la derivada logarítmica de T_C con respecto al volumen de la ecuación anterior, se obtiene lo siguiente:

$$\frac{d \ln T_C}{d \ln V} = -B \frac{d \ln T_C}{d P} = -\gamma + \Delta \left\{ \frac{d \ln \eta}{d \ln V} + 2\gamma \right\}, \quad (1.6)$$

donde $B = -V(dP'/dV)_T$ es el módulo de bulbo, $\gamma = -d \ln \langle \omega \rangle / d \ln V$ es el parámetro de Grüneisen, $\eta \equiv N(E_F)\langle I^2 \rangle$ [8] y $\Delta \equiv 1.04\lambda [1 + 0.38\mu^*] [\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)]^{-2}$. La ecuación tiene la siguiente interpretación. El primer término de la derecha, el cual se encuentra en la exponencial de la ecuación de McMillan para T_C , es generalmente pequeño en comparación con el segundo término. El signo de dT_C/dP queda determinado entonces por la magnitud de los dos términos dentro del corchete a la derecha. El primer término electrónico del corchete involucra la derivada del parámetro de Hopfield $\eta \equiv N(E_F)\langle I^2 \rangle$, una propiedad atómica que puede calcularse directamente por medio de la teoría de estructura de bandas. McMillan mismo [7] demostró que mientras $N(E_F)$ e $\langle I^2 \rangle$ pueden fluctuar individualmente de forma apreciable, su producto $\eta \equiv N(E_F)\langle I^2 \rangle$ lo hace sólo gradualmente; es decir, η es una propiedad atómica bien comportada. Bajo presión η cambia de una forma bien definida, reflejando el carácter de los electrones cercanos al nivel de Fermi. Los datos de alta presión en metales *s-p* superconductores, revelan que η normalmente incrementa bajo presión a una velocidad cercana a $d \ln \eta / d \ln V \approx -1$ [9]. Para el caso de metales de transición (electrones *d*), Hopfield [8] señaló que un valor de $d \ln \eta / d \ln V \approx -3$ a -4 era más apropiado.

Utilicemos la ecuación 1.4 para un análisis de dT_C/dP en superconductores metálicos simples. El segundo término dentro del corchete (derecha) está vinculado con la red cristalina y es positivo ($2\gamma \approx +3$ a $+5$) dominando entonces al término negativo $d \ln \eta / d \ln V \approx -1$. Ya que Δ es siempre positivo y $-\gamma$ es relativamente pequeño, el signo de dT_C/dP es *negativo*. Esto explica la disminución "universal" de T_C al incrementar la frecuencia fonónica de la red bajo presión en metales simples. En Sn, por ejemplo, T_C decrece bajo presión a la velocidad $dT_C/dP = -0.482$ K/GPa de donde $d \ln T_C / d \ln V = +7.2$ [5]. Dado que para Sn a presión ambiente se tiene $T_{C0} = 3.73$ K, $\langle \omega \rangle = 110$ K [10] y $\mu^* = 0.1$, sustituyéndolos en la Ec. 1.5 se obtiene $\lambda \approx 0.69$ del cual se sigue que $\Delta \approx 2.47$. Insertando estos valores dentro de la Ec. 1.6 y fijando $d \ln \eta / d \ln V \approx -1$ obtenemos el siguiente valor para el parámetro de Grüneisen $\gamma \approx +2.46$, el cual concuerda razonablemente con el valor experimental $\gamma \approx +2.1$ [10]. Resultados similares se obtiene para otros superconductores metálicos simples convencionales. En el caso de los metales de transición superconductores, los electrones que participan en la superconducción tienen predominantemente un carácter *d*, lo cual a veces conduce a altos valores de $N(E_F)$ y de T_C . En muchos metales de transición la T_C decrece con la presión pero a veces también se incrementa. Realmente bajo presión $N(E_F)$ puede aumentar o disminuir; si E_F está sobre

1.2 Superconductores Magnéticamente Ordenados

11

la parte de bajas energías de un pico en $N(E_F)$, entonces la transferencia electrónica $s-d$ deberá conducir a un incremento en $N(E_F)$ y viceversa si E_F se sitúa en el lado de las altas energías de un pico. A diferencia de los metales $s-p$, los metales de transición no siguen un comportamiento universal en el comportamiento de $T_c(T)$, reflejando la complejidad de las propiedades electrónicas de los sistemas de electrones d .

1.2 Superconductores magnéticamente ordenados

En la década de los años 70's se abrió un nuevo e interesante problema en la física del estado sólido: la coexistencia de la superconductividad (SC) y el magnetismo, dos fenómenos conocidos hasta entonces como mutuamente excluyentes. En 1975 se sintetizaron por primera vez a los compuestos exóticos: $R\text{Mo}_6\text{S}_8$, con R un elemento de las tierras raras [11]. El interés por estos sistemas creció y un año más tarde, se dió a conocer otra serie de compuestos con estequiometría similar a los anteriores: los sistemas $R\text{Mo}_6\text{Se}_8$ [12]. La nueva familia conformada por $R\text{Mo}_6\text{X}_8$, ($X = \text{S}, \text{Se}$) recibió el nombre de *calcogenuros de molibdeno o fases de Chevrel*. Posteriormente, en 1977 se logró sintetizar también una nueva clase de compuestos, los $R\text{Rh}_4\text{B}_4$ o *boruros de rodio* [13], que resultaron igualmente interesantes por presentar una característica común a la serie $R\text{Mo}_6\text{X}_8$, ($X = \text{S}, \text{Se}$).

El aspecto interesante de las dos familias anteriores fue el hecho de que presentaban el fenómeno de la superconductividad a temperaturas por debajo de 1 K, a pesar de ser compuestos con una subred de iones R magnéticos. Comenzó así una nueva área de investigación buscando entender cómo y porqué estos dos fenómenos opuestos coexistían en un mismo material. Los primeros estudios [1-4] revelaron que la ocurrencia de la SC, aún en la presencia de altas concentraciones de iones magnéticos R , guardaba una estrecha relación con la estructura cristalina de estos materiales. El cuadro que se imaginaba entonces era el de dos subsistemas interpenetrados interactuando débilmente, uno de los cuales, representado por los metales de transición (electrones $4d$), era responsable de la superconductividad mientras el otro, conformado por las tierras raras, se ordenaba magnéticamente¹. Dentro de los estudios teóricos que han intentado explicar los mecanismos responsables de los fenómenos exóticos en este tipo de materiales, se encuentra la teoría BCS de la superconductividad. En este modelo, los electrones apareados conocidos como pares de Cooper poseen espines opuestos, por lo cual no pueden dar origen a estados ordenados magnéticamente. Para sistemas que no siguen la teoría convencional BCS, como los cupratos superconductores de alta T_c , los electrones $3d$ del Cu pueden estar localizados en un estado antiferromagnético cuando se tiene bajo dopaje electrónico o pueden formar parte de un estado superconductor (alto dopaje), pero ambos fenómenos no coexisten [16, 17]. En el caso de las aleaciones o compuestos basados en tierras raras, los electrones $4f$ responsables del magnetismo, generalmente se encuentran localizados, acoplándose

¹Actualmente se cree que los momentos magnéticos y los electrones superconductores pertenecen a diferentes subredes más o menos aisladas, las cuales pueden soportar la existencia de la SC aún en la presencia de altas concentraciones de momentos magnéticos localizados [15].

mediante los electrones de conducción. Este acoplamiento permite que en tales materiales los momentos magnéticos localizados puedan coexistir con el estado superconductor.

Antes del descubrimiento de los superconductores magnéticos, ya se había demostrado experimentalmente que, la introducción de impurezas de tierras raras en un superconductor producía una rápida disminución de T_c , provocando que la SC desapareciera más allá de una concentración crítica del orden de 1 % [18]. Esto fue explicado mediante una aproximación teórica realizada por Abrikosov-Gor'kov (AG) [20], considerando que la dispersión de electrones por impurezas magnéticas conducía al rompimiento de pares de Cooper. Sin embargo, las predicciones de esta teoría fallan cuando se tienen altas concentraciones de momentos magnéticos de tierras raras acoplados a través de interacciones de intercambio. También se han encontrado compuestos con tierras raras poseyendo momentos magnéticos que presentan desviaciones del comportamiento predicho por AG. Uno de estos compuestos es el CeRu₂ donde se ha podido reemplazar más del 30% de Ce no magnético por Gd [18], Tb [19] y Ho [21, 22] antes que la superconductividad sea suprimida. Por otra parte, en sistemas pseudoternarios tales como el Nd_{0.35}Tb_{0.65}Ru₂, se han encontrado además la ocurrencia de superconductividad reentrante. La reentrada a bajas temperaturas ha sido atribuida, con ciertas reservas, al hecho de que en estos materiales magnéticos diluidos existen cúmulos ferromagnéticos que se tornan inestables a bajas temperaturas [23].

Para entender la correlación de superconductividad y magnetismo en sistemas conteniendo momentos magnéticos localizados, Gor'kov y Rusinov extendieron la teoría inicial de AG tomando en cuenta los fenómenos magnéticos cooperativos. Ellos concluyeron que el ferromagnetismo podría destruir la SC a través de la polarización de los electrones de conducción mediante la interacción de intercambio con los momentos magnéticos. Ginzburg, en 1956, había ya señalado que la SC y el ferromagnetismo difícilmente podían coexistir en superconductores tipo I debido a la interacción magnetostática, es decir, la inducción magnética originada por la magnetización, resulta ser más grande que el campo crítico del superconductor. Para superconductores tipo II con iones magnéticos, la conclusión anterior tuvo que ser modificada debido a la presencia simultánea de magnetismo y superconductividad. Como una posible solución para este caso se consideró que el acoplamiento electromagnético entre la SC y el magnetismo provocan un *ordenamiento magnético oscilante* (en lugar de uno ferromagnético homogéneo) el cual puede coexistir con el estado superconductor. En este caso, la longitud de onda del ordenamiento oscilante es gobernada por la longitud de penetración del superconductor [24, 25]. Un mecanismo alternativo para el ordenamiento magnético oscilante fue propuesto por Anderson y Suhl [26]. Ellos consideraron que la magnitud de la interacción de intercambio entre los momentos magnéticos de las tierras raras, mediada por los electrones de conducción (interacción RKKY²), es alterada en el estado superconductor debido a que la susceptibilidad de espín electrónica es reducida para longitudes de onda no pequeñas. Bajo estas consideraciones se propuso que la interacción de intercambio era la responsable

²El término RKKY proviene de los nombres de quienes formularon la teoría: Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida.

1.2 Superconductores Magnéticamente Ordenados

13

del estado magnético oscilatorio, cuya longitud de onda es controlada por la longitud de coherencia del compuesto superconductor.

1.2.1 Superconductividad y fenómenos magnéticos

Entre los fenómenos extraordinarios originados en aquellos materiales cuyos estados energéticos son favorables para el surgimiento de la superconductividad y el magnetismo, se encuentran: (1) la destrucción de la superconductividad a una segunda temperatura crítica $T_{c2} < T_{c1}$, (referida como superconductividad reentrante) donde T_{c1} es la temperatura crítica de superconducción en un material que contiene impurezas magnéticas; (2) la coexistencia de superconductividad y orden antiferromagnético; (3) destrucción de la SC por la presencia de un orden ferromagnético a una temperatura $T_{c2} < \theta_C < T_{c1}$, donde θ_C es la temperatura de Curie; (4) el desarrollo de un nuevo estado magnético sinusoidal modulado, con longitudes de onda $\lambda \sim 10^2 \text{ \AA}$, el cual coexiste con la SC en un intervalo estrecho de temperaturas mayores que T_{c2} debido a interacciones ferromagnéticas; (5) superconductividad inducida por un campo magnético (metamagnetismo); (6) estado superconductor no-conventional en el cual los electrones son apareados en estados de espín singlete o triplete con momentos angulares mayores que cero, posiblemente mediados por fluctuaciones de espín antiferromagnético ó ferromagnético (se cree que este tipo de estado ocurre en los compuestos de alta T_c basados en Cu, en los sistemas conocidos como *fermiones pesados*³ y en los superconductores orgánicos; (7) múltiples fases superconductoras en fermiones pesados superconductores.

El fenómeno de la superconductividad en materiales que contienen momentos magnéticos localizados ha sido explorado teórica y experimentalmente; sin embargo, la coexistencia de la SC con ordenamientos magnéticos sigue siendo un tópico por aclarar. Actualmente, se sostiene que en un superconductor antiferromagnético, las impurezas no-magnéticas causan el rompimiento de los pares de Cooper [27], mientras que en un superconductor no-magnético éstas no afectan la SC [26]. Las investigaciones en esta área han demostrado que bajo ciertas circunstancias, los fenómenos magnéticos cooperativos, además de coexistir con la SC en ciertos sistemas, pueden incluso servir como mediadores para el desarrollo del estado superconductor. Esto último ha dejado ver la necesidad de redireccionar las ideas sobre la forma en que el magnetismo afecta al estado superconductor. Con este propósito se inició una búsqueda de nuevos materiales que pudieran presentar la coexistencia de estos dos fenómenos a temperaturas no tan bajas. Los esfuerzos se vieron recompensados en 1994 con el hallazgo de una nueva clase de compuestos intermetálicos; los sistemas cuaternarios $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$, (R = tierra rara) [28], presentándose una vez más la oportunidad de explorar la coexistencia de estos dos fenómenos en condiciones más accesibles. Esta nueva serie ha logrado despertar gran interés, ya que además de mostrar propiedades electrónicas exóticas, tales como, transiciones de vórtices estimuladas por campo magnético [29], varios de ellos muestran la coexistencia de SC y magnetismo [30].

³Sistemas donde la masa efectiva de cada una de las cuasipartículas es mayor que la masa en reposo del electrón.

1.2.2 Una nueva clase de sistemas superconductores magnéticos

Hallazgo de los sistemas intermetálicos RNi_2B_2C

El descubrimiento de los sistemas RNi_2B_2C , (R = tierra rara) estuvo rodeado, como a veces ha sucedido en algunos hallazgos en física, de situaciones no deseables para un investigador científico; de competencia y al parecer también de cierto desduido. En 1993, un grupo de investigadores, mayoritariamente de la India, liderados por R. Nagarajan [31], dieron a conocer la posible existencia de SC en el compuesto metálico con estequiometría, según ellos YNi_4B , a una temperatura aproximada de 12 K. El hallazgo resultó interesante dado que previamente no se conocía ningún superconductor ternario con níquel, un elemento magnético, además, la T_C de los superconductores binarios que incluían níquel en su estequiometría conocidos hasta entonces, no rebasaba los 5 K. Posteriormente, el mismo grupo reportó que la SC también se presentaba en los compuestos $YNi_4BC_{0.2}$ e $YNi_2B_3C_{0.2}$ a 12.5 K y 13.5 K, respectivamente [28]. Inmediatamente, otro equipo de investigadores dirigidos por R. J. Cava [33] intentaron reproducir sin éxito los resultados que el primer grupo había publicado, probando a su vez con otros metales de transición en lugar de níquel. Poco tiempo después, este último grupo adicionó carbono al compuesto ternario Y-Pd-B (ahora se sabe fue por contaminación [32]) y encontraron superconductividad a 23 K en el compuesto cuaternario Y-Pd-B-C, pero sin identificar la fase responsable. De estos trabajos se encontró que el carbono era la clave para que la SC se desarrollara completamente. En el mismo mes del reporte del hallazgo, el grupo de Cava publicó que las fases $YNi_4BC_{0.2}$ e $YNi_2B_3C_{0.2}$ no eran las responsables de la SC como se había afirmado, sino otra muy similar, pero con estequiometría RT_2B_2C , (con T = elemento de transición). Además de identificar la estequiometría de la serie, también revelaron la estructura cristalina y agregaron nuevos compuestos a la familia, a saber: $R = Y, Tm, Er, Ho$ y Lu [34]. Rápidamente la investigación se enfocó sobre este tipo de compuestos, encontrando una gran variedad de propiedades electrónicas. Un estudio sistemático posterior reveló que en realidad la familia se formaba con todos los elementos de las tierras raras [30], aceptando además, diferentes elementos de transición en su estequiometría sin perder la simetría estructural. Se encontró que casi todos los elementos de la serie con diferentes tierras raras se ordenaban magnéticamente y, que muchos de ellos (con las tierras raras más pesadas), eran además superconductores [35, 36, 37, 38, 39]. De esta manera, su descubrimiento dio un nuevo incentivo para investigar la competencia y/o coexistencia de la SC y el magnetismo, permitiendo además, que los investigadores contaran con no pocos compuestos para efectuar análisis y comparación de resultados.

Por su estabilidad termodinámica, temperaturas de superconducción mayores que 0.3 K y la gran variedad de propiedades electrónicas, la serie RNi_2B_2C vino a ser el foco de atención de muchos grupos de investigación. Dentro de la serie RNi_2B_2C se encuentran los primeros sistemas *intermetálicos cuaternarios* que son superconductores con una alta T_C sin contener cobre u oxígeno (23 K para el sistema YPd_2B_2C [33]). En esta nueva serie de compuestos los ordenamientos magnéticos ocurren a temperaturas tan altas como 19 K. En general, las temperaturas a las que ocurren los ordenamientos magnéticos y

la superconductividad en los RNi_2B_2C son relativamente más altas que en las fases de Chevrel. En estas fases y otros compuestos magnéticos superconductores relacionados, las temperaturas de los ordenamientos magnéticos son, en general, del orden de 1 K. Esto último ha hecho pensar que las interacciones de intercambio electrónico no están involucradas en la determinación de las estructuras magnéticas ya que las temperaturas de los ordenamientos magnéticos son típicamente más bajas que las temperaturas de superconducción y comparables con aquéllas producidas por interacciones dipolares magnéticas.

Un caso distinto se presenta, sin embargo, en los sistemas RNi_2B_2C . En esta familia, los elementos superconductores magnéticos presentan temperaturas de superconducción cercanas a las temperaturas de los ordenamientos magnéticos, las cuales son más altas que la de los compuestos superconductores magnéticos anteriormente conocidos. Esto resulta en una interesante competencia entre magnetismo y SC. La cercanía de las transiciones magnéticas y superconductoras indica que las interacciones magnéticas en los cuaternarios RNi_2B_2C son dominadas principalmente por interacciones de intercambio electrónico, más que por interacciones de origen dipolar (electromagnéticas). Los primeros trabajos [40] revelaron que el tipo de interacción responsable de los ordenamientos magnéticos de largo alcance, en estos compuestos intermetálicos, es la interacción de intercambio RKKY. La intervención de este tipo de interacción es típica en sistemas que contienen elementos de las tierras raras [41]. En este caso, los iones de las tierras raras pueden interactuar a través de los electrones de conducción y dar origen a diferentes e interesantes arreglos magnéticos. Otro aspecto interesante, en la serie, es el papel que desempeña el elemento de transición. Aunque se ha encontrado que los electrones de conducción $3d$ del níquel están vinculados con la presencia de SC [42], el papel que desempeña este elemento de transición en las propiedades magnéticas todavía no es claro. Por tal motivo, actualmente se continúa sintetizando una gran variedad de compuestos cuaternarios del tipo anterior usando diferentes combinaciones de metales de transición y tierras raras.

Parte de este trabajo lo hemos enfocado al estudio de sistemas isomorfos del tipo anterior con diferentes metales de transición, (Ni, Co, Pt). Creemos que los resultados de nuestros experimentos de alta presión son también significativos para el entendimiento del papel del metal de transición en el magnetismo de estos sistemas. Hemos visto ya que en esta serie la temperatura del ordenamiento antiferromagnético, T_N , se encuentra relativamente mucho más cerca de la temperatura de transición superconductoras, T_c . Esto nos indica que la SC y el antiferromagnetismo se presentan dentro de escalas de energía comparables y, por lo tanto, es posible investigar la interconexión entre estos dos fenómenos cuánticos cooperativos.

1.3 Sistemas intermetálicos RNi_2B_2C ; $R =$ tierra rara

La característica más importante de esta familia de compuestos intermetálicos es la

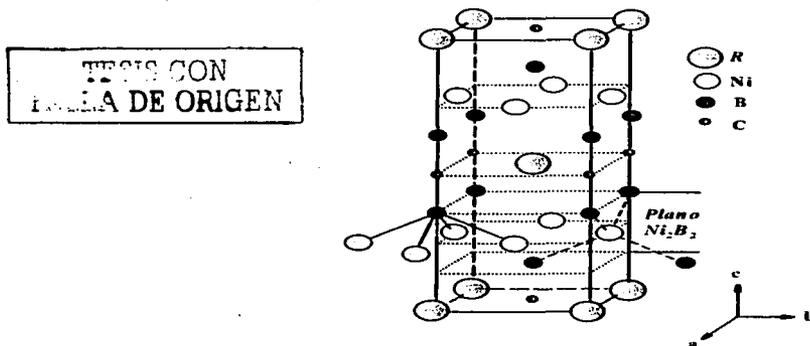


Figura 1.3: Estructura tetragonal centrada en el cuerpo (grupo espacial $I4/mmm$) de los sistemas cristalinos RNi_2B_2C [45].

coexistencia de SC y magnetismo, dos fenómenos antagónicos. Aunque se han sintetizado una gran variedad de este tipo de compuestos, la coexistencia se ha observado únicamente en $DyNi_2B_2C$, $HoNi_2B_2C$, $ErNi_2B_2C$ y $TmNi_2B_2C$, donde los ordenamientos son de tipo antiferromagnético. De estos cuatro compuestos se distinguen el $DyNi_2B_2C$ y el $HoNi_2B_2C$; el primero por ser el único cuya temperatura de transición AF es mayor que la temperatura crítica de superconducción, en el segundo se observa lo contrario, mostrando además un comportamiento reentrante en la superconductividad como veremos más adelante. Los compuestos $ErNi_2B_2C$ y $TmNi_2B_2C$ son similares al $HoNi_2B_2C$ en la secuencia de sus transiciones pero sin un comportamiento reentrante de la SC. Los demás elementos de la familia RNi_2B_2C presentan separadamente SC ó algún tipo de ordenamiento magnético.

En este trabajo estamos interesados únicamente en aquellos compuestos de este tipo que contienen elementos de las tierras raras. Por esta razón, en este capítulo se bosquejan las características más importantes de esta familia. Al final se aborda la interacción electrónica responsable de los ordenamientos magnéticos en los compuestos anteriores.

1.3.1 Estequiometría y estructura cristalina

La estructura de los RNi_2B_2C fue originalmente identificada por Siegrist *et al.*, [43]. Los sistemas cristalizan en la estructura tetragonal centrada en el cuerpo con grupo espacial $I4/mmm$. En forma más detallada, la estructura consiste de planos $R-C$ separados por

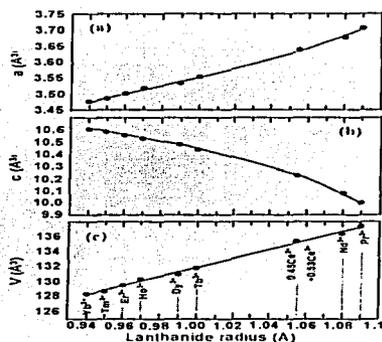
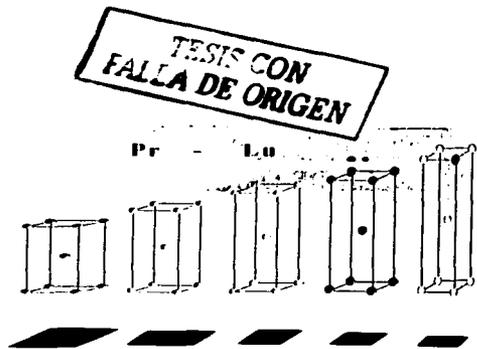


Figura 1.1: Variación de los parámetros de red de los sistemas RNi_2B_2C ; R = tierra rara [44].

capas corrugadas de Ni_2B_2 todos apilados a lo largo del eje c (ver figura 1.3), en donde las capas Ni_2B_2 tienen un aspecto tridimensional con ángulos B-Ni-B bien establecidos. Estos compuestos pertenecen a una clase más amplia de sistemas descritos por la fórmula más general $(RC)_n(NiB)_m$, con m y n enteros, en los que ampliamente hablando, las modificaciones se hacen intercalando capas de átomos R-C en las capas de Ni_2B_2 . La estructura puede ser considerada del tipo $ThCr_2Si_2$ pero intersticialmente modificada por átomos de carbono. La estructura tipo $ThCr_2Si_2$ posee una amplia variedad de propiedades electrónicas y magnéticas. Por ejemplo, en el compuesto exótico $CeCu_2Si_2$ se han encontrado diferentes fenómenos colectivos tales como comportamiento tipo fermion pesado, superconductividad y ordenamiento magnético [44], lo cual podría advertir una similitud con los RNi_2B_2C .

La estructura de los compuestos RNi_2B_2C es altamente anisotrópica y está reflejada por el cociente $c/a = 3$. La variación de los parámetros de red en la serie presenta un carácter anómalo, el cual ha sido vinculado con el fenómeno de la contracción lantánida [45]. Al ir desde $LaNi_2B_2C$ a $LuNi_2B_2C$, los estudios por espectroscopía de rayos-x muestran que el parámetro c aumenta 8.1 % y el parámetro del plano basal se contrae 8.7 % provocando una disminución de ~ 10 % en el volumen de la celda y aumentando la anisotropía caracterizada por c/a (Fig. 1.1). En concordancia con lo anterior, los estudios con difracción de neutrones han revelado que el área del plano basal disminuye conforme disminuye el radio atómico del ión R . Por otra parte, bajo un cambio del ión R , la distancia del enlace B-C a lo largo del eje c no muestra una variación significativa, lo cual indica que este enlace es fuerte



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

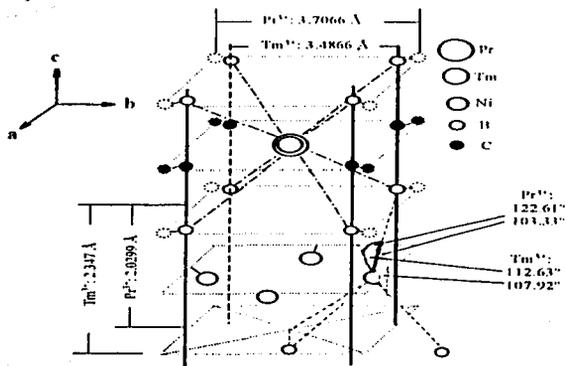


Figura 1.5: Desplazamientos atómicos que ocurren cuando el ion Pr^{3+} es reemplazado por el ion más pequeño Tm^{3+} [45]. Las siluetas corresponden a las posiciones atómicas antes del reemplazo.

[45]. Una consecuencia de la fortaleza de este enlace es que la capa definida por los átomos B-C-B, con el ion de la tierra rara situado en el medio, no cambia su grosor cuando el tamaño del ion R varía.

En la estructura del compuesto $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$, los átomos de níquel están coordinados de tal manera que dan origen al tetraedro formado por NiB_4 . Por otra parte, se ha encontrado que la distancia del enlace Ni-B no cambia apreciablemente con el radio del ion R . Esto origina que los ángulos formados por los enlaces B-Ni-B, que conforman al tetraedro anterior, sean los que se modifiquen bajo un cambio del ion lantánido. En la figura 1.5 se observa la forma en que varían estos ángulos cuando el ion Pr es reemplazado por el ion Tm, un ion de radio más pequeño. En este cambio los ángulos se alteran de tal modo que los átomos de carbono y, los de boro situados en los bordes de la celda (sitios apicales), se acercan hacia el átomo R centrado en el cuerpo. Los estudios estructurales [46] muestran un aplanamiento del tetraedro NiB_4 al ir de la estructura del superconductor $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ a la del no superconductor $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$. La distancia del enlace Ni-Ni en el plano $a-b$ del $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ es de 2.45 Å, la cual es más pequeña que aquella encontrada en la estructura fee del níquel metálico (2.50 Å); así, el enlace Ni-Ni en $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (y en los $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ con R más pesados) es un enlace más fuerte que en el caso metálico [47].

Los elementos de la serie $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ poseen todos un carácter completamente metálico. Este hecho proviene de que ninguno de los átomos involucrados en la estequiometría es

de capa completa. Además, la densidad de estados es relativamente grande en el nivel de Fermi, con una contribución que proviene principalmente de los estados del níquel y, en menor grado, de la de todos los otros átomos. En la tabla I se muestran todos los compuestos del tipo $R'T_2B_2C$ ($R' = Sc, La, Y, Th$ y elementos 4f o 5f, $T = 3d, 4d$ o $5d$) que hasta hoy se han sintetizado.

Tabla I. Compuestos sintetizados $R'T_2B_2C$ con estructura tipo $LuNi_2B_2C$. Los compuestos escritos en negritas son superconductores.

CeCo ₂ B ₂ C	GdCo ₂ B ₂ C	LaRh ₂ B ₂ C	ScNi ₂ B ₂ C	TmNi₂B₂C
CeNi₂B₂C	GdNi ₂ B ₂ C	LaCo ₂ B ₂ C	SmNi ₂ B ₂ C	UNi ₂ B ₂ C
CePt ₂ B ₂ C	GdRh ₂ B ₂ C	LuNi₂B₂C	SmRh ₂ B ₂ C	URh ₂ B ₂ C
CeRh ₂ B ₂ C	HoCo ₂ B ₂ C	NdNi ₂ B ₂ C	TbNi ₂ B ₂ C	YCo ₂ B ₂ C
DyNi₂B₂C	HoNi₂B₂C	NdPt ₂ B ₂ C	TbRh ₂ B ₂ C	YNi₂B₂C
ErNi₂B₂C	LaNi ₂ B ₂ C	PrPt₂B₂C	ThPt₂B₂C	YRu₂B₂C
DyPt ₂ B ₂ C	HoRh ₂ B ₂ C	NdRh ₂ B ₂ C	ThNi₂B₂C	YPd₂B₂C
DyRh ₂ B ₂ C	LaPt ₂ B ₂ C	PrNi ₂ B ₂ C	ThPd₂B₂C	YPt₂B₂C
ErRh ₂ B ₂ C	LuPt₂B₂C	PrRh ₂ B ₂ C	TbRh ₂ B ₂ C	YbNi ₂ B ₂ C

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Todos los compuestos listados en la tabla I poseen la misma estructura cristalina, tetragonal centrada en el cuerpo. Una de las primeras cosas que se puede notar en la tabla I es que de todos los elementos de transición (Co, Pt, Ir, Pd, Ru y Rh) involucrados en la serie $R'T_2B_2C$, el níquel parece favorecer más la presencia del estado superconductor (de los 15 compuestos superconductores, hay 8 con Ni, 4 con Pt, 2 con Pd y 1 con Ru). Esto concuerda con el hecho de que, en los compuestos $R'Ni_2B_2C$ superconductores, los valores relativamente altos de las temperaturas de superconducción han sido atribuidas a una alta densidad de estados al nivel de Fermi [48], la cual proviene principalmente de los estados 3d del Ni.

1.3.2 Estructura electrónica

Con la finalidad de explorar la correlación entre superconductividad y la estructura electrónica en la familia de borocarburos intermetálicos basados en Ni, se han estudiado los compuestos $R'Ni_2B_2C$ a través del cálculo de su estructura de bandas. Como en el caso de los cupratos superconductores de alta T_c , el entendimiento de la estructura electrónica cercana al nivel de Fermi (E_F) ha sido un ingrediente clave para entender el mecanismo de la SC en estos materiales. Los cálculos de estructura electrónica han revelado que la serie $R'Ni_2B_2C$ se caracteriza por una banda compleja alrededor de E_F con contribuciones de todos los componentes (principalmente del Ni), que le confieren una naturaleza tridimensional [48, 49]. En el caso particular de $LuNi_2B_2C$ y fases intermetálicas relacionadas, incluyendo $LuNiBC$ e YNi_2B_2C , poseen una alta densidad de estados al nivel de Fermi, $N(E_F)$ [47, 48] la cual es similar al caso de los cupratos [51], fases de Chevrel [14] y fulerenos dopados [52]. Uno de los principales cambios que se suscitan en la estructura al ir de $LaNi_2B_2C$ a $LuNi_2B_2C$ es el incremento del ángulo tetrahedral B-Ni-B (de 102° a 108°) [53], cambios estructurales que son más pronunciados para los compuestos con tierras

raras ligeras y que son reflejados por un cambio significativo en $N(E_F)$. Al comparar la densidad de estados del $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ con la del LuNiBC se encuentra una diferencia importante; ambos compuestos tienen un pico en $N(E)$ cercano a E_F , sin embargo, en LuNiBC , E_F se localiza en la parte de bajas energías, muy cerca de la energía de Fermi del $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$. En ambos compuestos los niveles de Fermi están separados únicamente por un pico de $N(E)$ correspondiente al $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Esto sugiere que la SC del LuNiBC podría ser favorecida incrementando su nivel de Fermi, mediante un dopado sustitucional por ejemplo, hasta que coincida con el pico no ocupado de LuNiBC . En ambos compuestos, el pico en la densidad de estados proviene principalmente de bandas $3d$ casi llenas pertenecientes al Ni, con una contribución muy pequeña de los demás átomos. El compuesto $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ es un material metálico con un carácter fuertemente tridimensional, completamente distinto al caso de los superconductores de alta temperatura crítica basados en cobre [54]. El parámetro de acoplamiento electrón-fonón para el compuesto anterior es $\lambda = 2.6$, indicando un acoplamiento fuerte que, se cree, proviene de una combinación de estados al nivel de Fermi y vibraciones de los átomos ligeros. El nivel de Fermi en $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ coincide con un pico en la densidad de estados, donde $N(E_F) \approx 2.4$ estados/eV del Ni [48]. Este valor es alrededor de 1.8 veces mayor que el valor para un superconductor cuprato típico como el La_2CuO_4 , en donde $N(E_F) \approx 1.3$ estados/eV del Cu [50].

En la figura 1.6 puede verse la densidad de estados de los compuestos: $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (izquierda), para el cual se muestra la $N(E)$ total y parcial [55], compuestos no-superconductores (centro) formados con los elementos lantánidos más ligeros; $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{NdNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{SmNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ y $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ y (derecha) superconductores $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ y $\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [53]. Se observa que el nivel de Fermi está situado muy cerca del pico principal de $N(E)$ (el más alto a la izquierda), el cual consiste principalmente de estados $3d$ del Ni. En el caso del $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, la densidad de estados $3d$ del Ni es mucho más extendida que en el Ni fer metálico debido a una interacción de hibridación con los átomos vecinos, especialmente con los átomos de B [55]. De este hecho se ha concluido que $N(E_F)$ es suficientemente pequeña para que el compuesto sea no ferromagnético y luego superconductor [55]. Un aspecto interesante que se ha observado en $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ es que, al sustraer los átomos de carbono, adquiere un carácter bidimensional por lo que se cree que los átomos de carbono son los responsables de su naturaleza tridimensional. Mattheiss *et al.*, [56] han reportado que en esta clase de materiales la T_c es influenciada por la componente del boro en $N(E_F)$ ya que tales estados se acoplan fuertemente a los fonones que involucran a los desplazamientos del boro en el tetraedro NiB_4 . Por otra parte, los estudios electrónicos realizados en $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ mediante el método TB-LMTO (tight-binding linear muffin-tin orbital, por sus siglas en inglés) han mostrado que la componente del boro en la densidad de estados cercana a E_F es insignificativamente alterada por compresión [57], lo cual ha sido correlacionado con la débil dependencia de T_c sobre la presión en este compuesto.

De los borocarburos no-superconductores ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$), el Tb posee el pico más relevante de la $N(E)$ cercano a E_F . Al ir del $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ al $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ el pico

TESIS CON
FOLLA DE ORIGEN

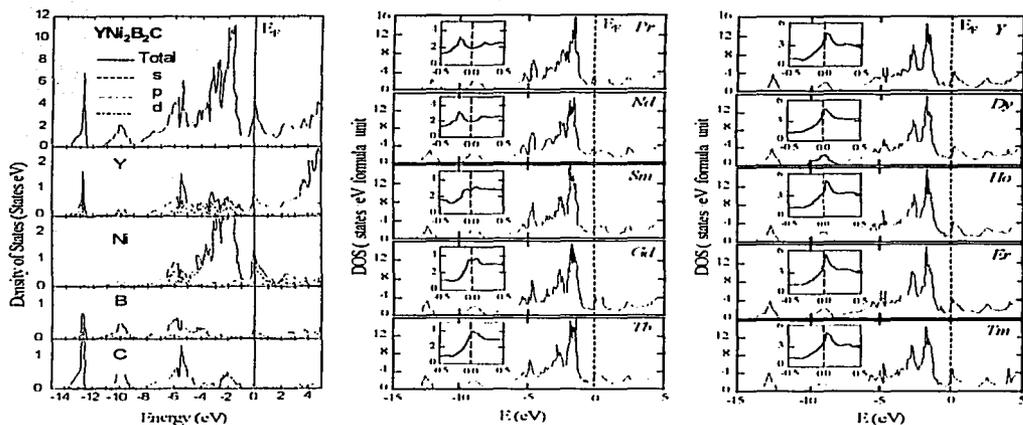


Figura 1.6: Izquierda: Densidad total y local de estados del YNi_2B_2C (Ref [55]). Centro: Densidad total de estados de RNi_2B_2C no-superconductores ($R = Pr, Nd, Sm, Gd$ y Tb) [53]. Derecha: $N(E)$ de los compuestos superconductores ($R = Y, Dy, Ho, Er$ y Tm). Los recuadros muestran los detalles de la $N(E)$ en la vecindad del nivel de Fermi.

anterior es ligeramente ensanchado, pero aún se puede observar alrededor de B_c . Para $\text{SmNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{NdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ y $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ el pico es removido casi completamente y en su lugar aparece un pequeño valle cuyo ancho es alrededor de 0.5eV. En los compuestos $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ y $\text{NdNi}_2\text{B}_2\text{C}$, el nivel de Fermi está situado en un mínimo de la $N(E)$. En el caso de los compuestos superconductores ($R = \text{Y, Dy, Ho, Er, Tm}$), el aspecto más importante es también un pico agudo cercano al nivel de Fermi debido principalmente a estados $3d$ del Ni, pero que también involucran contribuciones de todos los otros átomos. En el aspecto cuantitativo los valores de la $N(E)$ de $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ a $\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$ varían de 4.3 a 4.02 estados/eV, respectivamente. En general, los estudios teóricos sugieren que esta clase de materiales superconductores se sitúan en la categoría de superconductores convencionales más que en la de superconductores de alta T_c .

Desde el punto de vista teórico se ha tratado de explicar la SC en los $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ en términos de los electrones d , con la cual se ha analizado $H_{c2}(T)$ para $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ y $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ con diferentes configuraciones del campo magnético aplicado [58]. Esta teoría describe semicuantitativamente algunas características observadas experimentalmente, en particular, la anisotropía planar y fuera del plano en $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ para temperaturas mayores que 10 K, pero muestra discrepancias para temperaturas menores. Desafortunadamente, no hay todavía una evidencia experimental que pueda respaldar la teoría de una SC tipo d . Por otro lado se ha intentado también explicar la coexistencia de SC y magnetismo, particularmente en $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, a través de la teoría fenomenológica de Ginzburg-Landau [59] con la cual se ha concluido que las fluctuaciones magnéticas son las que producen el comportamiento anómalo del campo crítico superior. Cabe destacar que hasta ahora, no hay un modelo teórico que explique las propiedades electrónicas de la familia $R\text{T}_2\text{B}_2\text{C}$.

1.4 Superconductividad y magnetismo en $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$

En los materiales superconductores convencionales, los momentos magnéticos locales rompen los pares de Cooper, resultando en la supresión de la SC. Es por ello, que en muchos superconductores la presencia del 1% de impurezas de un ión magnético destruye completamente la SC [18]. Sin embargo, en un número muy limitado de compuestos, la SC ocurre aún cuando los iones magnéticos ocupan todos los sitios cristalográficos de un cierto tipo. Se cree que esto se presenta cuando los sitios cristalográficos ocupados por los iones magnéticos están aislados, o en buena medida, separados de las trayectorias de conducción y, por lo tanto, la interacción entre los electrones de conducción y los momentos magnéticos locales es sustancialmente débil.

Vimos ya que el estudio de los superconductores magnéticos se inició con el descubrimiento de los sistemas $R\text{R}_1\text{B}_4$ [60] y $R\text{Mo}_6\text{S}_8$ [61], seguido por más descubrimientos de materiales con comportamientos similares. La coexistencia de SC y una alta densidad de momentos magnéticos locales en estos compuestos provienen de una gran variedad de fenómenos exóticos asociados con ordenamientos de largo alcance de momentos

magnéticos localizados. Sin embargo, debido al difícil acceso a las bajas temperaturas en las que ellos se presentaban, el estudio de estos fenómenos se vió limitado. En este tenor, el descubrimiento de los sistemas RNi_2B_2C ha venido a ser importante, dado que presentan los mismos fenómenos pero a temperaturas un orden de magnitud mayores.

Las temperaturas de transiciones magnéticas más altas en los RNi_2B_2C aseguran que las energías son dominadas por intercambio más que por interacciones magnéticas dipolares. De este modo, la coexistencia de SC y magnetismo debe ser más fuerte que en las fases ternarias de Chevrel y sistemas relacionados. Un aspecto interesante de la serie RNi_2B_2C es que los iones R son los responsables directos de las propiedades magnéticas (con la excepción del Ce e Yb donde no se observa algún tipo de ordenamiento magnético), aún en la presencia de los iones de transición magnéticos [45, 62]. En la tabla II se muestran los tipos de ordenamientos que se presentan en esta serie. En lo que sigue clasificaremos a los sistemas RNi_2B_2C de acuerdo con sus propiedades magnéticas y superconductoras, describiendo sus características más sobresalientes.

Compuesto	a (Å)	c (Å)	T_c (K)	T_m (K)	Trans. Electrónica
$LaNi_2B_2C$	3.800	9.860	-	-	Ninguna
$CeNi_2B_2C$	3.637	10.227	0.1	-	SC, Valenc. Inter
$PrNi_2B_2C$	3.706	9.9993	-	4.0	AFM, Ferrimagn.
$NdNi_2B_2C$	3.678	10.081	-	4.8	AFM
$SmNi_2B_2C$	3.627	10.270	-	9.8	AFM
$EuNi_2B_2C$	3.612	10.319	-	-	-
$GdNi_2B_2C$	3.763	10.735	-	19.4	SDW
$TbNi_2B_2C$	3.553	10.435	-	15.0	SDW, WFM
$DyNi_2B_2C$	3.534	10.487	6.0	10.0	SC, AFM
$HoNi_2B_2C$	3.517	10.527	8.0	5.0	SC, AFM
$ErNi_2B_2C$	3.501	10.558	10.5	6.8	SC, SDW, WFM
$TmNi_2B_2C$	3.486	10.586	11.0	1.50	SC, SDW
$YbNi_2B_2C$	3.478	10.607	-	-	Fermion Pesado
$LuNi_2B_2C$	3.460	10.600	-	16.6	SC

Tabla II. Parámetros de red y tipo de transiciones electrónicas que se encuentran en la serie RNi_2B_2C . SC = superconductividad, AFM = antiferromagnetismo, WFM = débil ferromagnetismo, FM = ferrimagnetismo, SDW = ondas de densidad de espín [45].

Tabla con
 No. 00001
 FALTA DE ORIGEN

1.4.1 $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ no-superconductores y no-magnéticos

$\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$

Entre los elementos $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ sintetizados actualmente (con R tierras raras solamente), el $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$ y el $\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ son los únicos dos compuestos que no presentan ni SC ni ordenamiento magnético [46]. En el caso del $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$, no es claro aún porqué no es superconductor siendo un compuesto no-magnético como el $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, el cual sí presenta SC [63]. Los parámetros de red de este compuesto y, de todos los que se abordarán adelante, están listados en la tabla II. La densidad de estados del $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$ evaluada en E_F es alrededor de la mitad de la densidad de estados del $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ y del $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$, lo cual se sospecha como la causa de la no-superconductividad [56, 53]. A diferencia del $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$, el $\text{LaPt}_2\text{B}_2\text{C}$ es superconductor con $T_C = 10$ K [64] y una $N(E_F)$ menor en alrededor de un cuarto del valor observado para la serie intermetálica con níquel, del cual se cree proviene su baja T_C [65]. La sustitución de Y por La en $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$ provoca un cambio en la geometría del tetraedro NiB_4 que conduce a una disminución del nivel de Fermi mediante la influencia de la banda $s-p$ del B cercana a E_F [56].

En un estudio experimental sobre la variación de T_C en función del radio iónico de R y la distancia planar Ni-Ni ($\sqrt{2}a/2$) para los sistemas cuaternarios y pseudocuaternarios con $R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}, \text{Sc}, \text{Y}$, se encontró que entre mayor es el radio del ión R , menor es el valor de la T_C [66]. Así, para el lantano que tiene el radio atómico mayor, el compuesto $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$ es no-superconductor. Por otra parte, el análisis de la variación de T_C como función de la distancia Ni-Ni para los sistemas no-magnéticos: ($\text{La}, \text{Lu}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{Th}$) $\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$, reveló la existencia de una distancia Ni-Ni óptima de 2.449 Å para el $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$, el cual posee la T_C mayor (16.6 K) en la serie con tierras raras [66]. En el mismo estudio, el superconductor metálico metaestable $\text{ScNi}_2\text{B}_2\text{C}$, con $T_C = 12.5$ K, resultó tener una distancia Ni-Ni más corta de 2.362 Å, y el $\text{ThNi}_2\text{B}_2\text{C}$, con $T_C = 8$ K, una distancia Ni-Ni mayor (2.604 Å). De todos los compuestos no-magnéticos anteriores, en el compuesto no-superconductor $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$, la distancia Ni-Ni resultó ser la más grande (2.683 Å). Resultados similares se encontraron para el compuesto $\text{LaPd}_2\text{B}_2\text{C}$, el cual es un superconductor con una baja T_C de 2 K y una distancia Pd-Pd más grande que en los otros sistemas con Pd [67]. En el caso de los compuestos con Ni, estos resultados pueden entenderse considerando que la banda de conducción proviene principalmente de los electrones $3d$ del Ni. La inserción de diferentes iones R altera las distancias Ni-Ni planar y paralelas al eje c resultando en una variación de la estructura de la banda electrónica y de la densidad de estados al nivel de Fermi. Los átomos R ejercen una influencia indirecta sobre T_C a través de sus efectos sobre la estructura fonónica y la transferencia de carga a la banda de conducción.

$\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$

En $\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ los iones de Yb se comportan con valencia trivalente. Considerando las

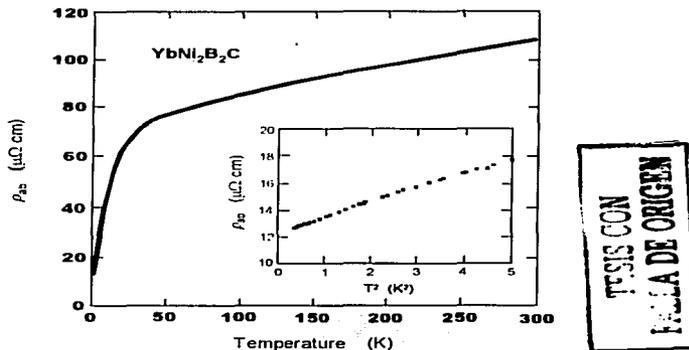


Figura 1.7: Resistividad ρ_{ab} como función de la temperatura para el compuesto $YbNi_2B_2C$ [69]. El recuadro muestra ρ_{ab} a bajas temperaturas en función de T^2 .

temperaturas de superconducción de sus vecinos $TmNi_2B_2C$ y $LuNi_2B_2C$ se esperaría que este compuesto fuese superconductor (~ 12 K), sin embargo, el material no superconduce por lo menos arriba de 300 mK. Este compuesto presenta un comportamiento tipo fermión pesado [69] (un sistema con $\gamma > 400$ mJ/mol-K²). Medidas de calor específico a bajas temperaturas conducen a una coeficiente de Sommerfeld γ de 530 mJ/mol-K², el cual es mucho más grande que el encontrado en $LuNi_2B_2C$ (11 mJ/mol-K²). Esto indica una masa efectiva del electrón aumentada debido a la hibridación entre los electrones 4f y los de conducción [69]. El comportamiento tipo fermión pesado indica que los niveles 4f, en este caso, están cercanos al nivel de Fermi y se cree son los responsables de la ausencia de SC. De todos los compuestos que contienen Yb, solamente han sido descubiertos dos que se comportan como fermiones pesados [70] y, a diferencia de los compuestos tales como $YbBiPt$, las escalas de energías son muy separadas. La resistividad del $YbNi_2B_2C$ decrece monótonicamente con una disminución abrupta alrededor de 50 K (Fig. 1.7). Este comportamiento abrupto a altas temperaturas no se presenta en ningún otro elemento de la serie. A más bajas temperaturas (1.5 K) se ha encontrado un comportamiento cuadrático de la resistividad, el cual es señal de fuertes correlaciones electrónicas.

La susceptibilidad magnética del $YbNi_2B_2C$ tiene un comportamiento tipo Curie Weiss por arriba de los 50 K, con un momento paramagnético cercano al del ión libre Yb^{13} (4 μ_B). Bajo 100 K, el comportamiento de la susceptibilidad magnética $\chi(T)$ se desvía del

comportamiento tipo Curie Weiss. Esta desviación se ha considerado como una indicación de una hibridación significativa entre los electrones $4f$ y los electrones de conducción, evidenciada por la rápida supresión de la SC en los compuestos pseudocuaternarios (Lu, Y) $_{1-x}$ Yb $_x$ Ni $_2$ B $_2$ C [71]. El YbNi $_2$ B $_2$ C no se ordena magnéticamente, por lo menos hasta 0.023K [72], lo cual contrasta con el caso del YbNiBC el cual muestra un ordenamiento magnético alrededor de 4 K [68].

1.4.2 R Ni $_2$ B $_2$ C superconductores no-magnéticos

YNi $_2$ B $_2$ C, LuNi $_2$ B $_2$ C y CeNi $_2$ B $_2$ C

Dentro de la familia R Ni $_2$ B $_2$ C, los únicos compuestos que presentan SC sin la presencia de algún tipo de ordenamiento magnético son el YNi $_2$ B $_2$ C y el LuNi $_2$ B $_2$ C. Para los parámetros de red de estos compuestos [73, 43], véase la tabla II. Las temperaturas de superconducción son 15.5 K para YNi $_2$ B $_2$ C y 16.6 K para LuNi $_2$ B $_2$ C (el valor más alto para la serie con tierras raras). El YNi $_2$ B $_2$ C no presenta señales de ordenamiento magnético por arriba de 0.0025 K [74]. Ambos materiales son superconductores tipo II, con campos críticos $H_{c1} = 11$ T y $H_{c2} = 7.5$ T, respectivamente [75]. Recordemos que los superconductores tipo II, descubiertos en 1936 [76], están caracterizados por las siguientes propiedades: (a) valores $k > 1/\sqrt{2}$, donde $k = \lambda/\xi$ es el parámetro de Ginzburg-Landau, λ la longitud de penetración y ξ la longitud de coherencia, (b) para campos $H_{c1} < H < H_{c2}$ donde H_{c1} y H_{c2} son los campos magnéticos críticos inferior y superior, respectivamente, se forma un estado mixto donde las líneas de flujo magnético penetran al superconductor en unidades cuantizadas, (c) en el caso isotrópico, las líneas de flujo forman una red triangular bidimensional [77]. Bajo campos del orden de 0.4 T aplicados paralelos al eje c , tanto el YNi $_2$ B $_2$ C como el LuNi $_2$ B $_2$ C, presentan una red de vórtices cuadrada en lugar de la red triangular común (fig 1.8) [78]. En YNi $_2$ B $_2$ C se encuentra también una red trinagular pero distorsionada cuando el mismo campo es aplicado en un ángulo de 60° con respecto al eje c [78]. La red de vórtices cuadrada en LuNi $_2$ B $_2$ C está rotada 45° con respecto a la dirección cristalina (100) o eje a [79]. Un aspecto interesante es que para campos $H \parallel c$, del orden de 0.1 T, este compuesto experimenta una transición de la red de vórtices cuadrada a una red triangular.

La resistividad planar (plano a - b) en función de la temperatura del YNi $_2$ B $_2$ C y LuNi $_2$ B $_2$ C muestra un comportamiento lineal desde temperatura ambiente hasta alrededor de 100 K, y una variación cuadrática a más bajas temperaturas (Fig. 1.9) [80, 81]. En ambos, la resistividad normalizada $\rho_n(T) = \rho(T)/\rho(300K)$ es muy similar [82] en el intervalo de temperaturas 200 $\leq T \leq$ 300K. Se ha confirmado también que existe un comportamiento metálico tridimensional casi isotrópico en la resistividad $\rho(T)$ en monocristales de YNi $_2$ B $_2$ C y LuNi $_2$ B $_2$ C [80]. A diferencia del LuNi $_2$ B $_2$ C, el compuesto LuNiBC que puede derivarse del LuNi $_2$ B $_2$ C insertando una capa más de Lu-C, es no-superconductor [43]. Esta ausencia de SC, se cree, puede estar asociada al hecho de que el LuNiBC tiene una densidad de estados mucho menor en E_F que el LuNi $_2$ B $_2$ C. Por otro lado, el parámetro de acoplamiento electrón-fonón calculada teórica y experimentalmente para el LuNi $_2$ B $_2$ C se sitúa entre $0.8 \leq \lambda \leq 1.1$,

1.4 Superconductividad y magnetismo en RNi_2B_2C

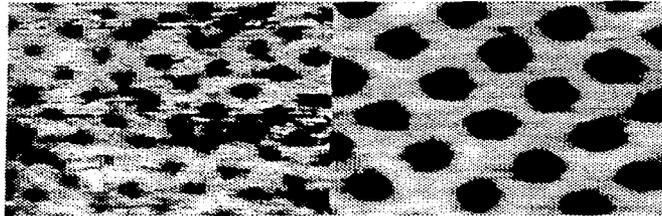


Figura 1.8: Imagen de la red de vórtices en cuadrada del $LuNi_2B_2C$ producida por un campo magnético de 1.5 T a 4.2 K [79]. La figura a la derecha es una vista ampliada de la figura de la izquierda.

indicando un superconductor convencional con un acoplamiento moderado y una alta T_c debida a una alta densidad de estados en el nivel de Fermi. Un efecto isotópico sustancial con B ha sido observado en YNi_2B_2C y $LuNi_2B_2C$ [83, 84], el cual soporta la clasificación de estos materiales como superconductores mediados por fonones.

Los iones libres de las tierras raras son generalmente trivalentes en el estado atómico y en el estado sólido. Las excepciones se encuentran a veces en los elementos Ce, Eu e Yb dado que sus capas $4f$ en el estado sólido tienden a permanecer ya sea vacías, semillenas o completamente ocupadas. En el caso de los diferentes compuestos intermetálicos basados en Ce, estos muestran comportamientos magnéticos y eléctricos no comunes, los cuales resultan de la interacción entre los orbitales $4f$ localizados y los estados electrónicos extendidos. Para el compuesto $CeNi_2B_2C$, el Ce se comporta de forma algo distinta que las demás tierras raras en los RNi_2B_2C , dado que presenta transiciones de valencia sin algún tipo de ordenamiento magnético. Los parámetros de red de este compuesto no siguen la relación lineal de los otros sistemas RNi_2B_2C , sino que muestran una contracción anómala [43]. La linealidad anterior no es satisfecha por el Ce trivalente ni por el tetravalente. Se ha encontrado que en $CeNi_2B_2C$ trabaja un ión Ce más pequeño que el trivalente Ce^{3+} [43]. La valencia aproximada es $Ce^{1.579}$. Por otra parte, El Massalami *et al.* [85], a través de mediciones de susceptibilidad magnética *ac* y medidas de calor específico, ha encontrado señales de SC en $CeNi_2B_2C$ con una $T_c = 0.1$ K. No existen, sin embargo, otras mediciones tales como resistividad eléctrica que puedan confirmar lo anterior. Como una forma de comparación, las propiedades de los compuestos CeT_2B_2C con metales de transición más grandes que el Ni; $T = Co, Rh, Pd$ y Au , son notablemente diferentes de las del $CeNi_2B_2C$ [86], posiblemente porque el metal de transición tiende a dominar las propiedades magnéticas del Ce. Se sabe también que el Ce cambia de un comportamiento magnético (trivalente) a uno no-magnético cuando el radio del ión de transición disminuye. Así, en el sistema $CePt_{1.5}Au_{0.5}B_2C$ se tiene a un Ce trivalente, en $CeCo_2B_2C$ y $CeRh_2B_2C$ un Ce con valencia

TESIS CON
FOLIA DE ORIGEN

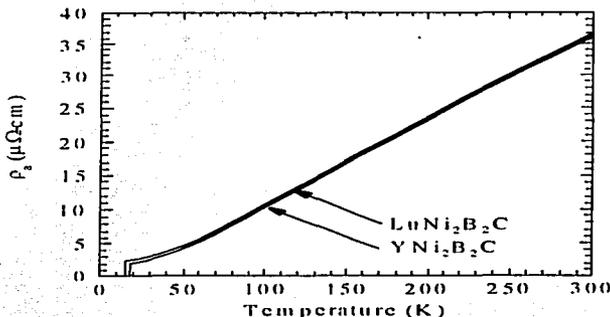


Figura 1.9: Resistividad planar $\rho_{ab}(T)$ de los compuestos $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ y $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [80]. Nótese la variación lineal de ambos compuestos en el intervalo de altas temperaturas. Esta variación lineal es común en la serie $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

intermedia y en $\text{CeNi}_2\text{B}_2\text{C}$ un Ce no-magnético. A partir de la variación de T_C como función del parámetro de red a , se predice que el $\text{CeNi}_2\text{B}_2\text{C}$ será un superconductor; sin embargo, esto aún no se ha verificado completamente. El cambio de la estructura electrónica, originada por la variación de los parámetros de red y/o la distorsión del ángulo B-Ni-B del tetraedro NiB_4 , se cree, puede ser una de las razones de la ausencia de SC en los elementos $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ más ligeros [43].

1.4.3 $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ magnéticos no-superconductores

$\text{NdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ y $\text{SmNi}_2\text{B}_2\text{C}$

$\text{NdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ y $\text{SmNi}_2\text{B}_2\text{C}$ son dos borocarburos con tierras raras ligeras que presentan ordenamientos magnéticos pero no superconductividad. En ambos compuestos se han indentificado estructuras antiferromagnéticas; en el $\text{NdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ la dirección del espín es paralela al eje a (antiferromagnética a lo largo del eje a) y en $\text{SmNi}_2\text{B}_2\text{C}$ paralela al eje c [45] (fig 1.10). La ausencia de superconductividad en estos dos compuestos se ha vinculado a dos efectos. Primero, el cambio en el espaciamiento de la red a través de la serie $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$, la cual puede producir cambios en la estructura electrónica, en particular una reducida densidad de estados al nivel de Fermi; sin embargo, la modificación de la estructura de la red no es suficiente para explicar la ausencia de SC, particularmente en $\text{NdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ y $\text{SmNi}_2\text{B}_2\text{C}$, ya que el compuesto $\text{ThNi}_2\text{B}_2\text{C}$ es superconductor a pesar de que su estructura

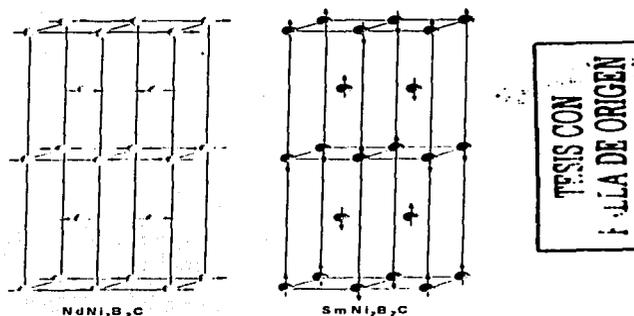


Figura 1.10: Estructuras magnéticas de los compuestos no-superconductores $SmNi_2B_2C$ y $NdNi_2B_2C$ [45].

tiene una constante de red a relativamente grande.

El segundo efecto, que posiblemente pudiera ser la razón de la ausencia de SC es el magnetismo de las tierras raras. La difracción de neutrones ha revelado que en $NdNi_2B_2C$ policristalino se presenta un ordenamiento AF alrededor de $T = 4.8$ K [45, 87]. En el caso del $SmNi_2B_2C$, éste también desarrolla un orden magnético a 9.8 K [36, 88] (dado que el Sm es un material altamente absorbente de neutrones su estructura magnética se determinó mediante la técnica XRES, X-Ray Resonant Exchange Scattering [87]). Los estudios muestran que en ambas estructuras la celda unitaria magnética a lo largo del eje a y c tiene un tamaño que es el doble de la celda unitaria química, mientras que a lo largo del eje b es del mismo tamaño (fig 1.10). Con los pocos estudios realizados en estos sistemas, no ha sido posible dar una explicación sobre cómo es que el magnetismo de las tierras raras puede estar suprimiendo la SC, ya que existen otros elementos con tierras raras magnéticas dentro de la serie, (el $DyNi_2B_2C$, por ejemplo), donde esto no sucede.

$PrNi_2B_2C$

En los compuestos que poseen Pr en su estequiometría ha sido raro encontrar el fenómeno de la SC. Así, en los cupratos, con excepción del Pr_2CuO_4 debido a su estado base singlete, ninguno otro cuprato conteniendo Pr ha dado muestras de SC. Los orígenes de esta supresión y la naturaleza del magnetismo del Pr son una área activa de investigación y debate [89]. En el caso de los intermetálicos RT_2B_2C , el compuesto $PrNi_2B_2C$, aunque no es un superconductor, presenta propiedades interesantes. Sus parámetros de red encajan bien

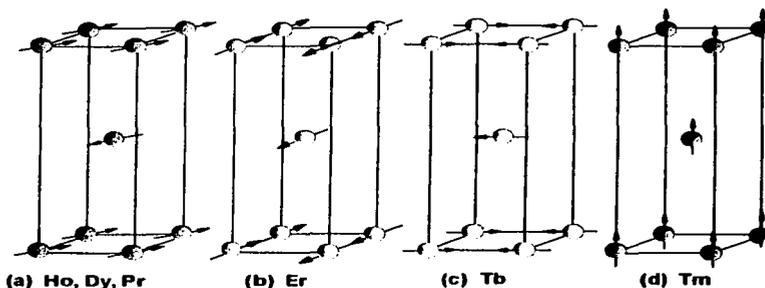


Figura 1.11: Estructuras magnéticas de los compuestos $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ y $\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$, como ha sido observado por difracción de neutrones [45].

dentro de la relación lineal de los parámetros de red en función del radio iónico que presentan los demás borocarburos de la serie [46] (Fig. 1.4). Este hecho, se cree, es una evidencia de que el ión praseodimio trabaja con la valencia Pr^{3+} en $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Los estudios con difracción de neutrones [45] en muestras policristalinas revelaron que este material se ordena antiferromagnéticamente alrededor de 4 K. Además, se determinó que a bajas temperaturas presenta un antiferromagnetismo conmensurado, el cual consiste de capas ferromagnéticas de momentos magnéticos de Pr en el plano a - b acopladas antiferromagnéticamente a lo largo del eje c . (fig 1.11a). El término antiferromagneto conmensurado proviene del hecho de que la secuencia de espines: *paralelos-antiparalelos-paralelos* en los planos a lo largo del eje c , se repite exactamente dentro de una misma celda; cuando esto no sucede, se tiene un antiferromagnetismo incommensurado. En monocristales, las mediciones de susceptibilidad magnética, además de confirmar la transición antiferromagnética alrededor de 4 K [90, 91], han revelado una transición más alrededor de $T \approx 15$ K [93], la cual aún no ha sido estudiada mediante difracción de neutrones [93]. Takeya y Kuznetz [92] también han observado esta última transición en policristales y le han asociado una naturaleza antiferromagnética.

Recientemente, mediante mediciones magnéticas en monocristales [93], se ha supuesto que esta transición a 15 K corresponde a un ordenamiento ferrimagnético, ya que la curva de $\chi^{-1}(T)$ versus T sigue el comportamiento típico de tal ordenamiento. Utilizando un ajuste tipo Curie Weiss de los datos de susceptibilidad magnética de muestras monocristalinas de $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ desde 100 to 310 K, Durán *et al.*, [91] encontraron que el momento magnético efectivo (μ_{eff}) del ión Pr con campos $H \perp c$ y $H \parallel c$, es $3.465 \pm 0.004 \mu_B$ y $2.380 \pm 0.013 \mu_B$, respectivamente. El valor del momento efectivo en la dirección del plano a - b

1.4 Superconductividad y magnetismo en $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$

($H \perp c$), es ligeramente menor que el valor teórico $\mu_{eff} = 3.56 \mu_B$ para el ión Pr^{3+} aislado. Por otro lado, el momento efectivo en la dirección del eje c es $1.3 \mu_B$ menor [93]. Las medidas de calor específico $C_p(T)$ en muestras policristalinas [90] revelan un máximo a 4.3 K, el cual es cercano al valor de la transición a 4 K mostrada por neutrones [45]. Cabe señalar, sin embargo, que la forma del máximo de $C_p(T)$ es completamente diferente a una transición tipo λ , la cual es característica del ordenamiento AF en estos sistemas [68]. En un ajuste de la dependencia $C_p/T = \gamma + \beta T^{-2}$ en el intervalo $20 < T < 30$ K para $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ policristalinos, se han encontrado los valores de la constante de Sommerfeld $\gamma \approx 250 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$ y $\gamma \approx 150 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$, respectivamente. En comparación con el $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$, el valor de γ para el segundo compuesto $\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$, es relativamente más grande, siendo éste un fermión pesado ya que γ alcanza el valor de $530 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$ [69]. En el caso del $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$, para temperaturas $20 < T < 30$ K, C_p y γ tienen valores mayores que los del $\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$, sin embargo, debido a la presencia del ordenamiento AF a $T \approx 4$ K, la interpretación de los datos de C_p se complica. A pesar de esto, se cree que el sistema se puede estar comportando como un fermión pesado moderado [90].

En mediciones de resistividad eléctrica como función de la temperatura en muestras monocristalinas de $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ nosotros encontramos una disminución gradual pero pronunciada de $\rho(T)$ que inicia alrededor de 8 K [94]. Esta anomalía de $\rho(T)$ en muestras policristalinas se presenta alrededor de 10 K [90]. La transición que se observa a 15 K en medidas magnéticas, no fue evidente en nuestras medidas de resistividad. Como será discutido más adelante, la disminución alrededor de 8 K en $\rho(T)$ está conectada con un decrecimiento de la dispersión magnética de electrones de conducción debido a la interacción de intercambio RKKY con electrones f . La ausencia de SC en $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ puede deberse a la presencia de un ordenamiento ferrimagnético a 15 K [93] o a una hibridación entre los electrones de conducción y los electrones $4f$ de los iones de Pr [82].

$\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$

El compuesto $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ no es superconductor. Posee la temperatura de ordenamiento magnético mayor (20 K) entre los miembros magnéticos de la serie $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ [30]. Sus parámetros de red son diferentes en comparación con aquellos de los elementos superconductores de la serie $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$. Medidas de susceptibilidad magnética en monocristales de $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ en el intervalo de altas temperaturas hasta 300 K revelaron una isotropía magnética, con un momento efectivo paramagnético $\mu_{eff} = 8.1 \mu_B$, el cual es cercano al valor del ión libre Gd^{3+} ($7.9 \mu_B$). En el caso de las medidas de magnetización a bajas temperaturas, estos indican un ordenamiento antiferromagnético a $T_N \approx 20$ K y otra transición alrededor de 14 K [95, 96] debido a una reorientación de espines. El ordenamiento antiferromagnético es de tipo inconmensurado, con momentos alineados sobre el plano a - b . Debido a que el Gd natural absorbe fuertemente a los neutrones la estructura magnética del $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ no ha sido determinada. Sin embargo, combinando las técnicas de dispersión magnética de rayos-x resonante y no resonante se ha determinado que la estructura magnética, entre T_N y 14 K, es similar a la del compuesto $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ en su

estado base, es decir, los momentos magnéticos están ordenados a lo largo del eje a . Bajo 14 K se desarrolla una componente adicional del momento magnético a lo largo del eje c . Estos hallazgos han sido corroborados mediante espectroscopía Mössbauer (^{155}Gd), la cual ha revelado una estructura tipo espiral a bajas temperaturas con los momentos magnéticos del Gd rotando dentro del plano $a-c$ [97, 98]. La principal razón de la ausencia de SC en $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ es el alto momento magnético del Gd.

$\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$

Similar al caso del $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ el $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ no superconduce aún a temperaturas del orden de 300 mK, tal ausencia se cree, tiene su causa en los momentos magnéticos $4f$ del Tb. Tales momentos se sitúan predominantemente en el plano $a-b$ (fig 1.11c). Medidas de magnetización a bajos campos indican la presencia de dos transiciones magnéticas. Una es debida a un ordenamiento AF alrededor de 15 K y la otra a 5 K, la cual se cree corresponde a una reorientación de espines [99]. Medidas con difracción de neutrones han revelado además una onda de densidad de espín (SDW por sus siglas en inglés) incommensurada a lo largo del eje a , con los momentos magnéticos paralelos al vector de modulación de la onda de espines [45]. Bajo una temperatura de 8 K, este sistema muestra una pequeña componente ferromagnética en el plano $a-b$, la cual se observa también en las curvas de magnetización vs campo magnético [100] y difracción de neutrones [101, 45]. Este fenómeno ha sido asociado a un ferromagnetismo débil [100]. El hecho de que este compuesto no presente SC, se cree, puede estar asociado con la presencia de esta componente ferromagnética.

A bajas temperaturas (2 K) las isoterms de magnetización vs campo magnético muestran que para campos perpendiculares al eje c , el $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ experimenta una serie de estados metamagnéticos (transiciones originadas por campos magnéticos) antes de alcanzar la saturación en un estado ferromagnético débil [99]. Por otro lado, en campos paralelos al eje c , las isoterms $M-H$ son lineales como sucede en un material antiferromagnético. Esto confirma que la dirección de los momentos magnéticos ordenados del Tb está altamente confinada al plano $a-b$. Por otra parte, las medidas de calor específico en función de la temperatura muestra tres distintas anomalías. La primera se presenta a 15 K y es identificada con la transición antiferromagnética. La segunda, que es la más aguda, se presenta a 13.8 K, de la cual no hay evidencia en medidas de transporte. La tercera, observada también en medidas magnéticas, se muestra a 5 K y está asociada con la reorientación de espines. Las medidas de resistividad ρ_{ab} en función de la temperatura presentan un comportamiento lineal hasta alrededor de 50 K. Al disminuir la temperatura hasta 15 K, $\rho_{ab}(T)$ muestra un decrecimiento repentino debido a una disminución de la dispersión magnética de electrones de conducción.

1.4.4 $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ superconductores antiferromagnéticos

Hemos dicho que una de las características fascinantes de la serie $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ es que la superconductividad se observa no solamente para los elementos no-magnéticos de las tierras

1.4 Superconductividad y magnetismo en RNi_2B_2C

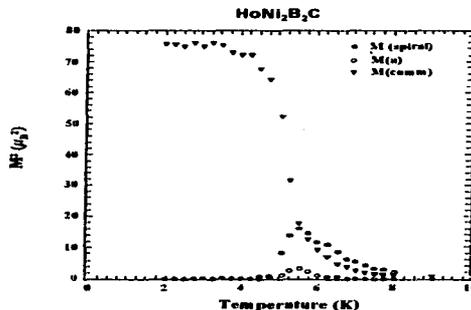


Figura 1.12: Intensidades de los picos de neutrones para los tres diferentes ordenamientos magnéticos del $HoNi_2B_2C$ en función de la temperatura. Los picos de las intensidades correspondientes a los ordenamientos incommensurados son suprimidos bajo la temperatura donde el estado superconductor reentra [45].

raras, sino también para aquellos altamente magnéticos, Tm, Er y Ho [34, 30]. Los diagramas de fases, de los diferentes compuestos que conforman esta serie, manifiestan una gran variedad de propiedades magnéticas y superconductoras. Estos sistemas revelan distintas estructuras magnéticas, las cuales van desde un simple arreglo antiferromagnético hasta una estructura helicoidal incommensurada [45, 102, 103, 104, 101, 105].

Se han abordado ya a los compuestos no-superconductores y no-magnéticos; $R = La$, a los que presentan solamente SC sin algún tipo de ordenamiento magnético; $R = Lu$, (Y) y Ce, y a los que revelan ordenamiento magnético sin trazas de superconductividad; $R = Nd$, Sm, Pr, Gd y Tb e Yb. A diferencia de todos estos compuestos, los elementos de la serie RNi_2B_2C con $R = Ho$, Dy, Tm y Er se han caracterizado por mostrar la coexistencia de superconductividad y ordenamiento magnético. La diversidad de estructuras magnéticas ha sido correlacionada al aspecto planar de la estructura tipo $LuNi_2B_2C$ [45, 106] que poseen estos sistemas. Los momentos magnéticos de las tierras raras, con una separación interplanar de 3.5 a 3.7 Å a través de toda la serie, así como fuertes acoplamientos ferromagnéticos intraplanares, son los que dan origen a las capas magnéticas. Tales capas, en los compuestos magnéticos de la serie, están separadas de 5 a 5.3 Å por el plano corrugado Ni_2B_2 y acopladas a lo largo del eje c a través de una interacción de intercambio indirecta tipo Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY). Los compuestos (Ho, Dy, Er, Tm) Ni_2B_2C , los cuales muestran la coexistencia de SC y magnetismo, han sido el objeto de intensa investigación.

HoNi₂B₂C y DyNi₂B₂C

Entre los sistemas borocarburos basados en níquel; *R*Ni₂B₂C, el compuesto HoNi₂B₂C es de particular interés por las anomalías en sus propiedades electrónicas. En este compuesto, el estado superconductor se presenta a una temperatura que oscila alrededor de los 8 K. Posteriormente, a 5 K, el compuesto retorna al estado normal y finalmente superconduce otra vez a 4 K. Mediciones magnéticas a temperaturas menores que 5 K revelan la existencia de un estado antiferromagnético que coexiste con un estado superconductor [30, 67]. Aparte del HoNi₂B₂C, el único antiferromagneto que muestra resistividad reentrante es el Tm₂Fe₃Si₅ [107], pero a diferencia del primero, no superconduce a bajas temperaturas ya que la SC es suprimida por el antiferromagnetismo. La superconductividad reentrante ha sido evidenciada también por un mínimo en el campo crítico superior H_{c2} cercano a 5 K [30]. Es interesante señalar que en medidas de resistividad eléctrica en muestras monocristalinas de HoNi₂B₂C crecidas por el método convencional (Flux Method), a diferencia de las policristalinas, la SC no presenta un comportamiento reentrante [108, 40]. Un comportamiento reentrante se presenta, sin embargo, cuando se aplica un campo magnético de magnitud entre 20 y 200 Gauss [102]. En muestras policristalinas sin tratamiento térmico, la reentrada siempre se presenta en las medidas de transporte electrónico, sin embargo, cuando las muestras se someten a un proceso de recocido (a 1100 °C), la reentrada desaparece en las medidas de resistividad eléctrica, pero aparece en medidas magnéticas [109]. La causa ha sido asociada a una correlación entre procesos magnéticos y estructurales (defectos, esfuerzos internos e impurezas).

En HoNi₂B₂C se desarrollan tres tipos diferentes de estructuras antiferromagnéticas a muy bajas temperaturas. Una de ellas es el antiferromagnetismo commensurado. En este caso, los momentos magnéticos del Ho se alinean ferromagnéticamente en los planos perpendiculares al eje *c*, de tal modo que planos consecutivos del mismo tipo muestran una alineación antiferromagnética de los momentos magnéticos (ver Fig. 1.11a). Esta estructura magnética es similar a la que poseen los sistemas PrNi₂B₂C y HoNi₂B₂C. El segundo tipo de ordenamiento es de forma espiral antiferromagnética incommensurada a lo largo del eje *c*, el cual se obtiene rotando las capas ferromagnéticas en el plano *a-b* por un ángulo de aproximadamente 17 grados [15]. El HoNi₂B₂C, es el único compuesto que posee un ordenamiento espiral (ferromagnético) a lo largo del eje *c*, así como SC reentrante. Experimentos con neutrones han mostrado que la intensidad ordenamiento espiral alcanza un máximo alrededor de 5 K, la temperatura que corresponde al máximo en $\rho(T)$ cuando el sistema retorna al estado normal. A partir de 5 K, la espiral incommensurada es suprimida en favor de una estructura antiferromagnética commensurada [15] (Fig. 1.12 y 1.13). El hecho de que la SC reentre nuevamente a 5 K ha sido correlacionado con la supresión del ordenamiento espiral y la estabilización del ordenamiento AF. El tercer tipo es una estructura modulada incommensurada a lo largo del eje *a*. De los dos ordenamientos en los ejes *a* y *c*, el ordenamiento magnético asociado con el eje *a*, al parecer, no está vinculado con el rompimiento de la SC [110]. *La estructura AF commensurada es la única que coexiste con el estado superconductor a temperaturas menores que T_N.*

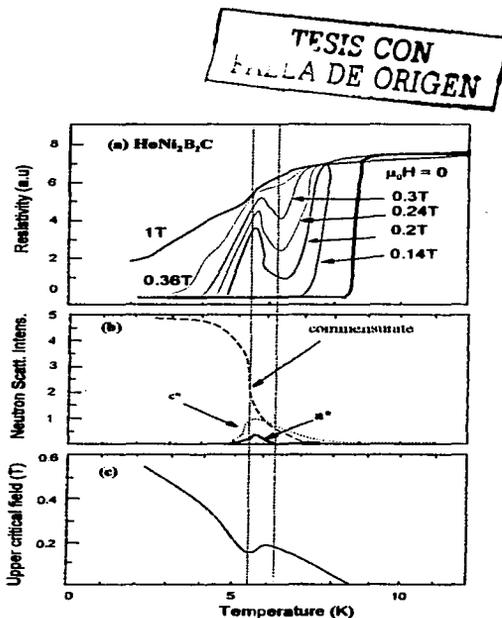
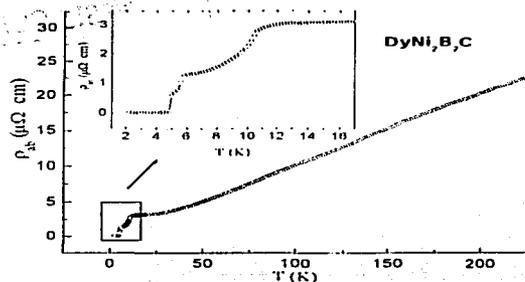


Figura 1.13: (a) Resistividad eléctrica del $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, mostrando comportamiento reentrante. (b) Comparación con las intensidades de los picos de difracción de neutrones, mostrando que la componente en a^* esta fuertemente vinculada con el comportamiento reentrante. (c) Campo crítico superior determinado de las transiciones resistivas en (a) [45, 49].



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 1.14: Resistividad eléctrica en función de la temperatura del compuesto $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$. En el cuadro anexo se observa el comportamiento de $\rho(T)$ a bajas temperaturas. La transición alrededor de 10.8 K, corresponde al ordenamiento antiferromagnético. La superconductividad inicia alrededor de 6 K [94].

El segundo compuesto que ha despertado interés es el $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$, único miembro de la serie $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ donde la temperatura del ordenamiento magnético es mayor que la de superconducción, de tal manera que el estado superconductor toma lugar en un ambiente antiferromagnético, i. e., $T_N = 10 \text{ K} > T_c = 6 \text{ K}$. Aparte de este compuesto existen solamente dos materiales más en los que $T_c < T_N$; a saber, $\text{Er}_2\text{Fe}_3\text{Si}_6$ (con $T_c \sim 0.9 \text{ K}$, $T_N \sim 2.5 \text{ K}$) [111] y $\text{Tb}_2\text{Mo}_3\text{Si}_4$ ($T_c \sim 1.2 \text{ K}$, $T_N \sim 19 \text{ K}$) [112], de los cuales, el $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ posee la más alta T_c . En $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ monocristalino, $\rho(T)$ presenta un comportamiento lineal desde temperatura ambiente hasta alrededor de 50 K [94], el cual es común en su serie (ver Fig. 1.14). La SC inicia en 5.8 K completándose hasta 4.8 K. Los primeros reportes en la literatura señalaron que este compuesto no presentaba SC, por lo menos, al ser enfriado hasta 2 K. Esto fue aclarado posteriormente cuando se encontró que la T_c en este compuesto es altamente dependiente de la preparación de la muestra, mientras que T_N no cambia. Uno de los compuestos donde sucede algo similar es en $\text{Tb}_2\text{Mo}_3\text{Si}_4$. En monocristales de $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ crecidos por el método de flujo, las medidas de magnetización con un campo aplicado de 10 Oe muestran, en el modo ZFC (enfriamiento sin campo magnético aplicado), una expulsión de 100% que inicia alrededor de 5.8 K, lo esperado para un diamagneto perfecto [73]. La magnetización del mismo monocristal, en el modo ZF (enfriamiento con campo), muestra un comportamiento anómalo con valores positivos por debajo de T_c . Enfriando con un campo más pequeño de $\sim 1 \text{ Oe}$ se produce un incremento en la magnitud de la señal positiva. Aunque esto aún no se ha aclarado, se cree, es el

1.4 Superconductividad y magnetismo en RNi_2B_2C

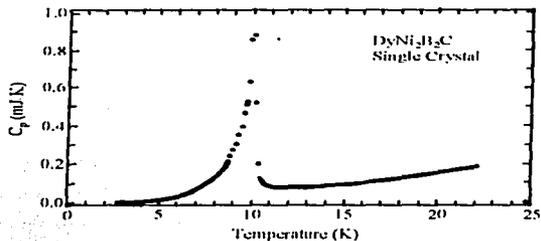


Figura 1.15: Calor específico en función de la temperatura del compuesto $DyNi_2B_2C$ [73]. El pico a 10.3 K corresponde al ordenamiento antiferromagnético.

resultado de una fuerte contribución paramagnética en el estado superconductor, debido al ordenamiento de los momentos de Dy por arriba de T_C .

La susceptibilidad DC a altos campos (100 Oe) presenta una transición a 10.5 K, la cual coincide con el ordenamiento de los momentos de Dy [73]. Los estudios magnéticos en muestras policristalinas revelan otra transición entre 16 - 16.5 K, que se cree, no está correlacionada con impurezas sino con un tipo de antiferromagnetismo [113]. En este compuesto los átomos de Ni no muestran momento magnético, como se ha inferido de estudios con neutrones [45]. Las medidas de capacidad calorífica presentan un pico a 10.2 K que corresponde al ordenamiento AF (ver Fig.1.15); sin embargo, la transición superconductor no se observa debido a la alta señal del ordenamiento magnético. La T_C del $DyNi_2B_2C$ es muy sensible a la presencia de impurezas no-magnéticas (Y y Lu por ejemplo), las cuales provocan una rápida supresión de la SC. Tal vez, es esta rápida depresión de la SC en superconductores antiferromagnéticos por impurezas no-magnéticas, la razón de la escasez de este tipo de compuestos, es decir, donde $T_C < T_N$ [114].

$ErNi_2B_2C$ y $TmNi_2B_2C$

El $ErNi_2B_2C$ es un compuesto que superconduce a $T = 6$ K y que se ordena magnéticamente a 10.5 K [85] en una onda de densidad de espín, con los momentos magnéticos del Er paralelos al eje a (Fig. 1.11b). Mediante las medidas de calor específico y una extrapolación de la curva de magnetización vs campo aplicado, se ha revelado una segunda transición de fase a un estado ordenado alrededor de 2.3 K, la cual se cree, representa un débil ferromagnetismo similar al observado en $TbNi_2B_2C$ [115]. Esta última transición ha sido confirmada mediante difracción de neutrones [116]. Una serie de tres transiciones metamagnéticas ocurren en $ErNi_2B_2C$ si un campo magnético es aplicado perpendicular al

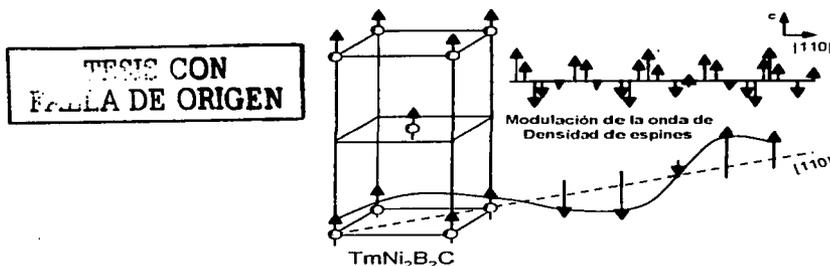


Figura 1.16: Onda de densidad de espines en TmNi₂B₂C [105].

eje c , mientras que la curva de magnetización vs campo, para un campo paralelo al eje c , simplemente incrementa como sucede en un material antiferromagnético común. Mediante difracción de neutrones se ha mostrado que las dos primeras transiciones metamagnéticas corresponden a estados antiferromagnéticos incommensurados, cada uno con diferentes valores de la modulación sobre el eje a [117]. La tercera transición es hacia un estado en el cual los momentos magnéticos del Er son ordenados ferromagnéticamente [118]. Por otra parte, el campo crítico superior del ErNi₂B₂C es anisotrópico con irregularidades alrededor de T_N , pero a diferencia del HoNi₂B₂C, no muestra un comportamiento recentrante. Los estudios con difracción de neutrones [119] han sugerido la posibilidad de un momento magnético ordenado de alrededor de $0.35\mu_B$ en los átomos de Ni en el estado antiferromagnético.

En el caso del compuesto TmNi₂B₂C, éste superconduce a $T_C = 11$ K. Las medidas de difracción de neutrones revelan un antiferromagnetismo incommensurado a $T_N = 1.5$ K [45]. La estructura magnética en campo cero es una onda de espín antiferromagnética transversal incommensurada, con los momentos magnéticos paralelos al eje c [105] (ver Fig. 1.16). Las medidas de calor específico muestran características consistentes, con un ordenamiento antiferromagnético a 1.52 K y SC a 11 K [120]. La aplicación de un campo paralelo al eje c provoca un diagrama de fases complejo de la interconexión entre la SC y el magnetismo [121]. Las medidas de susceptibilidad magnética muestran una anisotropía en el estado normal, con una magnetización más grande para campos paralelos al eje c , mientras que en otros sistemas, tales como (Er, Dy, Ho, Tb), la magnetización es mayor para campos perpendiculares al eje c . A diferencia del ErNi₂B₂C, el campo crítico superior H_{c2} del TmNi₂B₂C revela mayor anisotropía, la cual inicia alrededor de 8 K, y crece a tal grado que H_{c2}^c viene a ser casi dos veces más grande que H_{c2}^b bajo 6 K. La anisotropía en

1.6 Factor de Escalamiento de Gennes vs T_N y T_C

39

T_{C2} , es decir $T_{C2}^{||c} > T_{C2}^{||r}$, es consistente con la anisotropía en las medidas de susceptibilidad magnética $\chi_{||c} > \chi_{||r}$ en el estado normal, lo cual indica que el mecanismo convencional de rompimiento de pares contribuye a la anisotropía en este compuesto. Ambos campos $T_{C2}^{||c}$ y $T_{C2}^{||r}$ tienden a ser suprimidos cuando la temperatura se aproxima a T_N , lo cual es común en los superconductores antiferromagnéticos [122] y consistente con las medidas de resistividad en muestras policristalinas de $TmNi_2B_2C$. La supresión de T_{C2} bajo 6 K ha sido atribuida a la interconexión entre el magnetismo de los iones Tm^{13} y la SC. En este mismo compuesto, Cho *et al.* [123], han encontrado una alta susceptibilidad paramagnética para campos paralelos al eje c , lo que indica una alta magnetización de la subred de iones Tm^{13} . El resultado es un campo magnético efectivo más grande actuando sobre los electrones de conducción via la interacción de intercambio electrónica.

Aunque ya se han hecho progresos considerables en el entendimiento de lo superconductores antiferromagnéticos [122], no hay actualmente una teoría microscópica completa que incluya estructuras magnéticas incommensuradas para explicar en detalle, cómo se influyen la estructura magnética y la SC. En el estudio de los sistemas RNi_2B_2C , se ha considerado a la interacción de intercambio RKKY entre los momentos $4f$ de las tierras raras como la interacción responsable de los ordenamientos magnéticos en estos sistemas. Estas conclusiones provienen del hecho de que, experimentalmente se ha mostrado, existe un escalamiento de la temperatura de los ordenamientos magnéticos con el factor de de Gennes como veremos en la siguiente sección.

1.5 Factor de escalamiento de Gennes vs T_N y T_C

El escalamiento de la temperatura del ordenamiento magnético de los lantánidos más pesados con el factor $dG = (g_J - 1)^2 J(J + 1)$, donde g_J es el factor de Landé y J el momento angular total del ión lantánido, fue demostrado por P. de Gennes [124] utilizando un Hamiltoniano tipo Heisenberg para el intercambio indirecto. Este escalamiento de T_N y T_C vs dG se encuentra también en varios de los compuestos metálicos iso-estructurales basados en tierras raras. Tal escalamiento se debe al hecho de que el antiferromagnetismo y la supresión de la SC son gobernados por la interacción de intercambio de los electrones de conducción con los electrones $4f$. De este modo, el acoplamiento de los electrones de conducción con los momentos magnéticos locales, dan origen a los ordenamientos magnéticos de largo alcance mediante la interacción de intercambio RKKY.

El escalamiento de ΔT_c con el factor de dG ha sido predicho por la teoría de Abrikosov-Gor'kov para el límite de baja concentración (n) de iones R en un material superconductor [125]. El resultado ha sido expresado mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta T_c = T_c - T_{c0} \approx nN(\nu_F) \mathbf{I}_{rr}^2 (g - 1)^2 (J + 1), \quad (1.7)$$

donde T_{c0} es la temperatura de transición de la matriz no-magnética y T_c la temperatura de transición cuando se han agregado ya impurezas magnéticas a la matriz. $N(\nu_F)$ es la

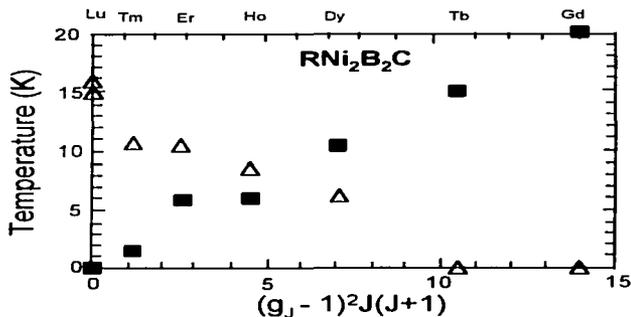


Figura 1.17: Temperatura de Néel T_N (cuadros) y temperatura de superconducción T_C (triángulos) vs el factor de deGennes $(g_J - 1)^2 J(J+1)$ para algunos de los elementos de la serie RNi_2B_2C ($R = Dy, Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Lu, Y$) [126].

densidad de estados al nivel de Fermi e I_{ex} es la magnitud del acoplamiento entre el electrón de conducción y el ión R . El escalamiento de ΔT_c con dG en los compuestos ternarios se cumple aún para altas concentraciones de iones R si los estados d son débilmente hibridizados con los electrones de conducción y si $N(B_F)I^2$ permanece constante a través de toda la serie de compuestos isoestructurales con tierras raras [14].

En el caso de los sistemas RNi_2B_2C se ha demostrado experimentalmente [126] que las temperaturas de los ordenamientos magnéticos, aún para el caso en que $T_C < T_N$, escalan con el factor de Gennes $dG = (g_J - 1)^2 J(J+1)$, ver Fig. 1.17.. En la ecuación anterior, J es el momento angular total del ión R^{3+} de acuerdo con las reglas de Hund. De acuerdo con la figura se observa que T_N tiene una dependencia casi lineal con dG y, en menor grado, la supresión de T_C . Otra evidencia de que el acoplamiento de intercambio RKKY entre los momentos magnéticos de las tierras raras es la interacción dominante, más que la interacción magnetostática, en los elementos magnéticos de la serie RNi_2B_2C es el hecho de que estos sistemas, a diferencia de los cupratos de alta T_C y los superconductores magnéticos clásicos, presentan altos valores de T_N , comparables a los valores de T_C .

En lo que sigue presentaremos una breve descripción de los efectos que produce la interacción de intercambio indirecta RKKY en las propiedades de transporte, en particular, de la resistividad eléctrica de algunos de los sistemas RNi_2B_2C magnéticos.

1.7 La Interacción de Intercambio Electrónica

1.6 La interacción de intercambio electrónica

1.6.1 Interacción indirecta RKKY

La interacción de intercambio electrónica surge como una consecuencia de la existencia de un principio muy conocido: el principio de exclusión de Pauli y es considerada como una corrección a la energía coulombiana U , como resultado de un acoplamiento entre los espines de electrones contiguos. Es importante mencionar que esta fuerza no puede hacer trabajo, sino que simplemente, es una representación conveniente del hecho de que la interacción de coulomb depende de la orientación relativa del espín de los electrones.

Las propiedades magnéticas y de transporte de algunos metales ferromagnéticos, tales como el níquel, pueden en cierta medida, discutirse en términos de la teoría de bandas. Para esto se considera una banda de conducción $4s$ amplia y una banda $3d$ estrecha, responsable de las propiedades magnéticas. De este modo, la resistividad del níquel y algunas de sus aleaciones puede entenderse como una consecuencia del mecanismo de dispersión s - d [127]. Sin embargo, la teoría de bandas no puede explicar la ocurrencia de un arreglo antiferromagnético, ni el comportamiento Curie-Weiss en la región paramagnética observados en ciertos metales y aleaciones de tierras raras. La ocurrencia de estos hechos requiere de un grado de localización de los momentos magnéticos y la introducción de orbitales atómicos, tal como sucede en los metales de las tierras raras más que en los de transición.

Los elementos de la serie lantánida tienen la configuración electrónica $(4f)^n 6s^2 5d$, con la excepción del Eu e Yb, cuya configuración es $(4f)^7 6s^2$ y $(4f)^{14} 6s^2$, respectivamente. Cuando n incrementa, la estabilidad relativa de los niveles $4f$ es perturbada decreciendo radial y energéticamente. Los experimentos de difracción de neutrones han revelado que el radio promedio de la distribución de carga $4f$ es de aproximadamente 0.3 \AA , es decir, alrededor de 0.1 de la distancia interatómica ($\approx 3.6 \text{ \AA}$) en el estado metálico. La interacción de intercambio *directa* entre las capas $4f$ de átomos vecinos es entonces demasiado pequeña para explicar las temperaturas relativamente altas de los ordenamientos magnéticos. Esto indica que la interacción de intercambio electrónica *indirecta* entre los electrones de conducción y los iones magnéticos, es la responsable de las propiedades eléctricas y magnéticas en los metales de las tierras raras.

Este tipo de interacción fue inicialmente propuesto por C. Zener [128] como parte del mecanismo de acoplamiento ferromagnético en los metales de transición. Posteriormente, T. Kasuya [129] encontró que tal interacción era responsable del acoplamiento entre los iones de tierras raras, de tal forma que, un cristal podía ser ferromagnético o antiferromagnético aún cuando el traslape de las capas $4f$ magnéticas, entre iones vecinos, fuese muy pequeña. En particular, Kasuya calculó detalladamente la interacción de intercambio para el Gd tomando el hamiltoniano de la interacción de la forma $A_s \cdot S_j$, donde s_j es el vector de espín del electrón de conducción y S_j es el momento angular de espín del ión. El cálculo resultó algo simple dado que el momento angular orbital total l del Gd es cero y por tanto

S_j resulta ser igual al momento angular total \mathbf{J}_j del ión. Para los demás metales de las tierras raras, P. de Gennes [124] propuso que S_j toma el valor $(g-1)\mathbf{J}_j$, donde

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (1.8)$$

es el factor de Landé cuando el acoplamiento espín-órbita es importante. La interacción básica entre los electrones se supone es la interacción Coulombiana. Con el valor de S_j anterior, la parte del Hamiltoniano dependiente del espín resulta de la forma $A(g-1)s_e \cdot \mathbf{J}$. Más detalladamente, la interacción de intercambio entre un electrón de conducción de espín s_e situado en \mathbf{r} y un átomo de espín S_j en \mathbf{R}_j , considerando $S_j = (g-1)\mathbf{J}_j$ por el acoplamiento espín-órbita, se escribe como [130]:

$$H_j = -2I\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)(g-1)s_e \cdot \mathbf{J}_j, \quad (1.9)$$

donde I es la magnitud de la interacción, una cantidad con las dimensiones de energía por volumen.

En un compuesto de tierras raras existen dos posibles tipos de interacción. En el primer tipo, el momento magnético $4f$ del átomo R polariza la banda de conducción sp via una interacción directa $s-f$ dada por:

$$H_{sf} = -2(g-1) \sum_{ij} I_{dir}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j) s_i \cdot \mathbf{J}_j, \quad (1.10)$$

donde s_i y \mathbf{r}_i son los espines y las coordenadas espaciales de los electrones de conducción, respectivamente y \mathbf{J}_j y \mathbf{R}_j aquellos de los átomos R . En la ecuación anterior, $I_{dir}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j)$ es la integral de intercambio directa para esta interacción. En el segundo tipo, la polarización de la banda de conducción debida al hamiltoniano anterior, oscila espacialmente con un factor de amortiguamiento de largo alcance y los electrones de conducción polarizados pueden ahora dispersar magnéticamente con otros átomos R . La interacción de intercambio resultante es conocida como la interacción RKKY, la cual está involucrada en muchas de las propiedades magnéticas de los compuestos intermetálicos.

El hamiltoniano para la interacción RKKY está dado por:

$$H_{RKKY} = -2(g-1)^2 \sum_{ij} I_{ind}(\mathbf{R}_{ij}) \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_j, \quad (1.11)$$

donde la integral de intercambio indirecta, $I_{ind}(\mathbf{R}_{ij})$, es dada por:

$$I_{ind}(\mathbf{R}_{ij}) = \frac{m |I_{dir}|^2}{4\pi^3 |\mathbf{R}|^2} [2k_F \mathbf{R} \cos(2k_F \mathbf{R}) - \sin(2k_F \mathbf{R})], \quad (1.12)$$

aquí, k_F es el vector de onda de Fermi. La función $I_{ind}(\mathbf{R}_{ij})$ es una función isotrópica de \mathbf{R} ya que en su derivación se utiliza la aproximación de electrones libres. Tal función tiene picos y nodos cuyas posiciones son modificadas cuando en su derivación se consideran efectos de campo cristalino.

TESIS CON
 FALTA DE ORIGEN

1.6.2 Resistividad por espines desordenados

El objetivo de esta sección es analizar la variación de la resistividad eléctrica de los compuestos intermetálicos, cuyas propiedades magnéticas se deben únicamente a los momentos localizados de los componentes lantánidos. Las propiedades magnéticas colectivas de tales compuestos provienen de la polarización de la banda de conducción debido a los momentos localizados. La interacción resultante, conocida como la interacción indirecta RKKY, correlaciona las funciones de onda de electrones f mediante los electrones de conducción.

Hemos dicho que las funciones de onda de los electrones $4f$ de los átomos R en un sólido, no se traslapan, ya que el radio promedio de la capa $4f$ es casi 0.35 Å y las funciones de onda son cero fuera de la esfera de Wigner-Seitz. Debido a esto, no hay intercambio directo y la interacción de intercambio entre los momentos magnéticos debe ser mediada por los electrones de conducción. *La interacción de intercambio entre los electrones de conducción y las capas magnéticas produce una dispersión dependiente del espín. Tal dispersión agrega una componente en la resistividad eléctrica total, la cual se conoce como resistividad por desorden de espines ρ_{spn} .* En los sistemas RNi_2B_2C magnéticos, ρ_{spn} se manifiesta como un incremento en la resistividad total (descrita más adelante) al incrementarse la temperatura. Tal proceso continúa hasta la temperatura de transición magnética (ver Fig. 1.18). A continuación se hará, grosso modo, una descripción del cálculo de esta resistividad eléctrica.

Para iniciar, se supone la validez de la regla de Matthiessen:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{ph}(T) + \rho_{mag}(T) \quad (1.13)$$

donde $\rho(T)$ es la resistividad total, ρ_0 es la resistividad residual (un término independiente de la temperatura), $\rho_{ph}(T)$ es la resistividad debido a las interacciones de los electrones de conducción con los fonones excitados térmicamente y $\rho_{mag}(T)$ surge debido al proceso de dispersión dependiente del espín del electrón (en nuestro caso, $\rho_{mag}(T) = \rho_{spn}(T)$). Esta última se caracteriza por mostrar: (i) un comportamiento independiente de la temperatura para $T > T_{ord}$, donde T_{ord} es la temperatura al cual sucede el ordenamiento magnético, (ii) un cambio brusco en $T = T_{ord}$ e (iii) una disminución apreciable para temperaturas $T < T_{ord}$.

El problema de la dispersión de electrones de conducción en el régimen paramagnético $T > T_{ord}$, se resuelve usando el hamiltoniano de la Ec. 1.10. Para el cálculo de la resistividad por espines desordenados, se supone que los electrones de conducción ocupan una banda de conducción simple, con una relación de dispersión dada por $E = \hbar^2 k^2 / 2m$, donde k es el vector de onda y m la masa efectiva. Las propiedades de transporte son discutidas con la ecuación de Boltzman en términos de la aproximación del tiempo de relajación, τ_r (el subíndice r indica electrones en el nivel de Fermi). Por otra parte, los tiempos de relajación recíprocos correspondientes a los mecanismos de dispersión son considerados aditivos.

Consideremos dos espines atómicos S_n y S_m embebidos en un mar de electrones libres. Debido a la dispersión producida por (1.8), los electrones de conducción son polarizados en la vecindad de S_n . Si $n_1(r)$ y $n_2(r)$ representan las densidades de electrones con números

FALLA DE ORIGEN

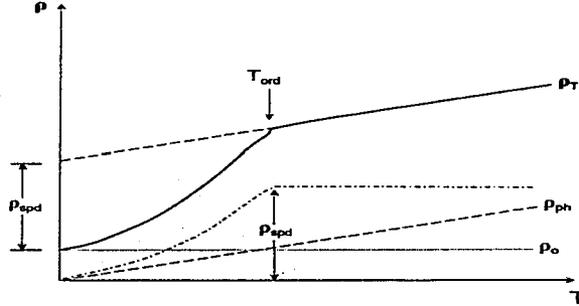


Figura 1.18: Esquema que muestra las diferentes contribuciones a la resistividad total en función de la temperatura de un compuesto intermetálico. ρ_{tot} , ρ_0 , ρ_{ph} , ρ_{apd} indican resistividad total, resistividad debido a impurezas (defectos, etc.), resistividad fonónica y resistividad por desorden de espines respectivamente.

cuánticos magnéticos $m_{es} = +\frac{1}{2}$ y $m_{es} = -\frac{1}{2}$ a una distancia r de S_n , entonces la densidad de electrones polarizados es [131]:

$$n_+ - n_- = \left[\frac{9\pi Z^2 I(g-1)}{E_F \Omega^2} \right] m_{jn} F(2k_F r), \quad (1.14)$$

donde Z es el número de electrones de conducción por átomo, I la magnitud de la interacción (indirecta), Ω el volumen atómico, E_F el nivel de Fermi, k_F el vector de onda de Fermi, m_{jn} el número cuántico magnético total del átomo n y,

$$F(x) = \frac{(x \cos x - \sin x)}{x^4}, \quad (1.15)$$

es la función oscilante de Ruderman-Kittel. Como resultado de esta polarización, el espín S_m (del átomo m) siente la presencia del espín S_n . Mediante cálculo de perturbaciones a segundo orden se ha demostrado [131] que el acoplamiento indirecto entre los espines atómicos separados por una distancia R_{mn} es

$$H_{mn} = \left[\frac{9\pi Z^2 I(g-1)}{E_F \Omega^2} \right] F(2k_F R_{mn}) \mathbf{J}_m \cdot \mathbf{J}_n. \quad (1.16)$$

Para calcular la resistividad eléctrica debida a la dispersión producida por el desorden de espines, se consideran N centros dispersores por unidad de volumen con una sección

transversal $\Lambda(\theta)$ por unidad de ángulo sólido. La contribución al tiempo de relajación recíproco de estos N centros dispersores es

$$\tau_p^{-1} = \frac{\hbar k_F}{m} N \int_0^\pi \Lambda(\theta) (1 - \cos \theta) 2\pi \sin \theta d\theta = \frac{\hbar k_F N}{m} \Lambda_t, \quad (1.17)$$

donde Λ_t es la sección transversal de transporte total por centro dispersor. La contribución a la resistividad por estos centros en un metal conteniendo n electrones de conducción de carga $-e$ por unidad de volumen está dada por

$$\rho = \frac{m}{nc^2 \tau_p} = \frac{\hbar k_F}{nc^2} \Lambda_t. \quad (1.18)$$

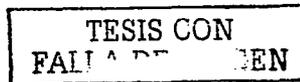
Para un metal de tierras raras, la expresión promedio de Λ_t ha sido calculada por Dekker [131] usando la aproximación de Born en el rango de temperaturas $T > T_{ord}$, o región paramagnética, donde el espín atómico promedio sentido por los electrones de conducción se anula. La sección transversal promedio por átomo $\bar{\Lambda}_t$ es dada por

$$\bar{\Lambda}_t = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 I^2 (g-1)^2 J(J+1). \quad (1.19)$$

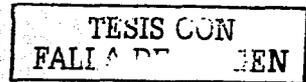
Combinando este resultado con la Ec. 1.25, Dekker encontró la fórmula para la resistividad debida al desorden de espines

$$\rho_{spn} = \left(\frac{3\pi N}{\hbar c^2 v_F^2} \right) I^2 (g-1)^2 J(J+1), \quad (1.20)$$

donde N es el número de átomos por unidad de volumen. Puede verse que ρ_{spn} es independiente de la temperatura (para $T > T_{ord}$).



Bibliografía



- [1] J. S. Schilling, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **22** (1984).
- [2] J. S. Schilling, *Physics of Solids Under High Pressure*, J. S. Schilling and R. N. Shelton, eds. (North-Holland, Amsterdam 1981) p. 345.
- [3] J. C. Jamieson, *Science* **139**, 762 (1993).
- [4] J. Z. Hu, I. L. Spain, *Solid State Commun.* **51**, 263 (1984).
- [5] A. Billing, J. S. Schilling, *J. Phys. F.* **11**, 623 (1981).
- [6] J. S. Schilling, S. Klotz, in *Physical Properties of High Temperature Superconductors*, Vol. **3**, ed. D. M. Ginsberg, World Scientific, Singapore, 1992, p. 59.
- [7] W. L. McMillan, *Phys. Rev. B* **167**, 331 (1968); P. B. Allen, R. C. Dynes, *Phys. Rev. B* **12**, 905 (1975).
- [8] J. J. Hopfield, *Physica* **55**, 41 (1971).
- [9] J. S. Schilling, S. Klotz, *Physical Properties of High Temperature Superconductors*, Vol. **III** (ed. D. M. Ginsberg) World Scientific, Singapore, p. 59.
- [10] R. C. Dynes, *Solid State Commun.* **10**, 615 (1972).
- [11] Ø. Fisher, *et al.*, *Solid State Commun.* **17**, 721 (1975).
- [12] R. N. Shelton, *et al.*, *Phys. Lett. A* **56**, 213 (1976).
- [13] B. P. Mathias, *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **74**, 1334 (1977).
- [14] Ø. Fisher, M. B. Maple (Eds.), *Superconductivity in Ternary Compounds I, Topics in Current Physics*, Vol. **32** Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1982. M. B. Maple, Ø. Fisher, *ibid* **II**, Vol. **34**, 1982.
- [15] J. W. Lynn, *Neutron Studies of exchange-coupled superconductors*, Rare Earth Transition Metal Borocarbides (Nitrides): Superconducting, Magnetic and Normal State Properties, ed K-H Müller, V. N. Narozhnyi (Dordrecht: Kluwer) 2001, p. 121; J. W. Lynn, *et al.*, *Progress in Borocarbide Research Ibid*, p. 431.

- [16] A. Aharoni, R. et al., Phys. Rev. Lett. **60**, 1330 (1988).
- [17] G. M. Luke *et al.*, Phys. Rev. B **42**, 7981 (1990).
- [18] B. T. Matthias, H. Suhl, E. Corenzwi, Phys. Rev. Lett. **1**, 92 (1958).
- [19] B. Hillenbrand, M. Wilhelm, Phys. Lett. A **31**, 448 (1970).
- [20] A. Abrikosov, L. P. Gor'kov, Sov. Phys. JETP **12**, 1243 (1961).
- [21] J. W. Lynn, *et al.*, Phys. Rev. B **21**, 70 (1980).
- [22] J. O. Willis, *et al.*, Phys. Rev. B **21**, 79 (1980).
- [23] D. Hüser, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **51**, 1290 (1983).
- [24] E. Blount, C. M. Varma, Phys. Rev. Lett. **42**, 1079 (1979).
- [25] H. Matsumoto, H. Umezawa, M. Tachiki, Solid State Commun. **31**, 157 (1979).
- [26] P. W. Anderson, H. Suhl, Phys. Rev. **116**, 898 (1959).
- [27] A. I. Morozov, Sov. Phys. Solid State **22**, 1974 (1980).
- [28] R. Nagarajan, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **72**, 274 (1994).
- [29] M. R. Eskildsen *et al.*, Phys. Rev. Lett. **78**, 1968 (1997).
- [30] Eisaki, H. *et al.*, Phys. Rev. B **50**, 617 (1994).
- [31] C. Mazumdar, *et al.*, Solid State Commun. **87**, 413 (1993).
- [32] P. C. Canfield, P. L. Gammel, D. J. Bishop, Physics Today **51**, 40 (1998).
- [33] R. J. Cava, *et al.*, Nature (London) **367**, 146 (1994).
- [34] R. J. Cava, *et al.*, Nature (London) **367**, 252 (1994).
- [35] H. C. Ku, *et al.*, Phys. Rev. B **50**, 351 (1994).
- [36] Z. Hossain, *et al.*, Phys. Trans. Magn. **34**, 4133 (1995).
- [37] B. K. Cho, *et al.*, Phys. Rev. B **53**, 8499 (1996); C. V. Romy, *et al.*, *Ibid* **53**, 307 (1996).
- [38] P. C. Canfield, *et al.*, Phys. Rev. B **215**, 337 (1995).
- [39] S. K. Dhar, R. *et al.*, Solid State Commun. **98**, 985 (1996).
- [40] A. K. Bhattacharjee *et al.*, Phys. Rev. B **56**, 437 (1997).
- [41] E. Gratz and M. Zuckerman, *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths*, edited by K. A. Gschneidner Jr. and L. Eyring (North Holland, Amsterdam) **5**, (1982) p.138.

- [42] S. A. Carter, *et al.*, Phys. Rev. B **51**, 12644 (1995).
- [43] T. Siegrist, *et al.*, Nature (London) **367**, 254 (1994).
- [44] F. Steglich, *et al.*, Temp. Phys. **99**, 267 (1995).
- [45] J. W. Lynn, *et al.*, Phys. Rev. B **55**, 6584 (1997).
- [46] T. Siegrist, *et al.*, Journal of Alloys and Compounds **216**, 135 (1994).
- [47] E. W. E. Pickett, D. J. Singh, Phys. Rev. Lett. **72**, 3702 (1994).
- [48] L. F. Mattheiss, Phys. Rev. B **49**, 13279 (1994); W. E. Pickett and D. J. Singh, Phys. Rev. Lett. **72**, 3702 (1994).
- [49] S. L. Drechsler, *et al.*, Physica C **317**, 117 (1999).
- [50] L. F. Mattheiss, Phys. Rev. Lett. **58**, 1028 (1987).
- [51] A. J. Freeman, J. Yu, C. L. Fu, Phys. Rev. B **36**, 7111 (1987).
- [52] S. C. Erwin, W. E. Pickett, Science **254**, 842 (1991).
- [53] M. Divis, *et al.*, Phys. Rev. B **62**, 6774 (2000).
- [54] E. Pickett, D. J. Singh, High-T. Update **8** (6), 1 (1994).
- [55] J. L. Lee, *et al.*, Phys. Rev. B **50**, 4030 (1994).
- [56] L. F. Mattheiss, T. Siegrist, R. J. Cava, Solid State Commun. **91**, 587 (1994).
- [57] S. Meemakshi, *et al.*, Phys. Rev. B **58**, 3377 (1998).
- [58] G. Wang, K. Maki, Phys. Rev. B **58**, 6493 (1998).
- [59] H. Doh, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **83**, 5350 (1999).
- [60] W. A. Perlig, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **38**, 987 (1977).
- [61] M. Ishikawa, O. Fisher, Solid State Commun. **23**, 37 (1977).
- [62] D. R. Sanchez, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **76**, 507 (1996).
- [63] K. Kobayashi, *et al.*, Phys. Rev. B **54**, 507 (1996).
- [64] R. J. Cava, *et al.*, Phys. Rev. B **49**, 12384 (1994).
- [65] H. Takagi, *et al.*, Physica C **228**, 389 (1994).
- [66] C. C. Lai, *et al.*, Phys. Rev. B **51**, 420 (1995).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- [67] P. C. Canfield, *et al.*, *Physica C* **230**, 397 (1994).
- [68] Z. Hossain, *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **184**, 235 (1998).
- [69] A. Yatslaur, *et al.*, *Phys. Rev. B* **54**, 3772 (1996).
- [70] Z. Fisk, M. B. Maple, *J. Alloys and Compd.* **183**, 303 (1992).
- [71] S. L. Bud'ko, *et al.*, *Physica B* **230**, 859 (1997).
- [72] M. Rams *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **210**, 15 (2000).
- [73] C.V. Tommy, *et al.*, *Phys. Rev. B* **52**, 9186 (1995).
- [74] P. Bonville, *et al.*, *Euro. Phys. J. B.* **11**, 377 (1999).
- [75] S. V. Shulga, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1730 (1998).
- [76] L. V. Shubnikov, *et al.*, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **7**, 221 (1937); *Phys. Z. Sowjet.* **10**, 165 (1936).
- [77] A. A. Abrikosov, L. P. Gor'kov, *Sov. Phys. JETP* **12**, 1243 (1957).
- [78] M. Yethiraj, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4849 (1997).
- [79] Y. De Wilde, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4273 (1997).
- [80] I. R. Fisher, J. R. Cooper, P. C. Canfield, *Phys. Rev. B* **56**, 10820 (1997).
- [81] K. D. D. Rathnayaka, *et al.*, *Phys. Rev. B* **55**, 8506 (1997).
- [82] V. N. Narozhnyi, *et al.*, *Physica B* **284**, 535 (2000).
- [83] B. J. Suh, *et al.*, *Phys. Rev. B* **53**, 6022 (1998).
- [84] K. O. Cheon, I. R. Fisher, P. C. Canfield, *Physica C* **312**, 35 (1999).
- [85] M. El Massalami, R. E. Rapp, G. J. Nieuwenhuys, *Physica C* **304**, 184 (1998).
- [86] S. A. Carter, *et al.*, *Phys. Rev. B* **51**, 12829 (1995).
- [87] C. Dellefs, *et al.*, *Phys. Rev. B* **55**, 680 (1997).
- [88] K. Prussides, *et al.*, *Europhys. Lett.* **29**, 611 (1995).
- [89] J. W. Lynn, *Journal of Alloys and Compounds* **250**, 552 (1997).
- [90] V. N. Narozhnyi, *et al.*, *J. Low Temp. Phys.* **117**, 1599 (1999).
- [91] A. Durán, E. Muñoz, S. Bernes, R. Escudero, *Journal of Phys: Condens. Matt.* **12**, 7595 (2000).
- [92] H. Takeya, M. Kuznietz, *J. Mag. Mag. Mater.* **195**, 366 (1999).

- [93] A. Durán, S. Bernes, R. Escudero, *Phys. Rev. B* **66**, 212510 (2002).
- [94] R. Faleoni, A. Durán, R. Escudero, *Phys. Rev. B* **65**, 024505 (2001).
- [95] P.C. Canfield, B.K. Cho, K.W. Dennis, *Physica B* **215**, 337 (1995).
- [96] I. Felner, *Interrelation Between Magnetism and Superconductivity in RNi₂B₂C, Rare Earth Transition Metal Borocarbides (Nitrides): Superconducting, Magnetic and Normal State Properties*, ed K-H Müller, V. N. Narozhnyi (Dordrecht: Kluwer) 2001, p. 197.
- [97] F. M. Mulder, *et al.*, *J. Alloys Comp.* **217**, 118 (1995).
- [98] K. Tomita, *et al.*, *Phys. Rev. B* **58**, 8534 (1998).
- [99] C.V. Tommy, *et al.*, *Phys. Rev. B* **53**, 307 (1996).
- [100] B. K. Cho, P. C. Canfield, D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **53**, 8499 (1996).
- [101] P. Darvençus, *et al.*, *Phys. Rev. B* **53**, 8506 (1996).
- [102] A. I. Goldman, *et al.*, *Phys. Rev. B* **50**, 19668 (1994).
- [103] P. Darvençus, *et al.*, *Physica B* **212**, 1 (1995).
- [104] J. Zarestky, *et al.*, *Phys. Rev. B* **51**, 678 (1995).
- [105] L. J. Chang, C. V. Tommy, D. Melz-Paul, C. Ritter, *Phys. Rev. B* **54**, 9031 (1996).
- [106] T. Siegrist, *et al.*, *Nature (London)* **367**, 254 (1994); T. Siegrist, *et al.*, *J. Alloys and Comp.* **216**, 135 (1994).
- [107] J. A. Gohaus, *et al.*, *Phys. Rev. B* **36**, 7277 (1987).
- [108] K. D. D. Balmayala, *et al.*, *Phys. Rev. B* **53**, 5688 (1996).
- [109] M. S. Lin, *et al.*, *Phys. Rev. B* **52**, 1181 (1995).
- [110] J. W. Lynn, *et al.*, *Phys. Rev. B* **53**, 802 (1996).
- [111] S. Noguichi, R. Okuda, *Physica B* **194**, 1975 (1994).
- [112] F. G. Aliiev, *et al.*, *Euro Phys. Lett.* **25**, 143 (1994).
- [113] M. Kuznetz, H. Takeya, *Physica B* **281**, 1004 (2000).
- [114] L. C. Gupta, *Phil. Mag. B* **77**, 717 (1998).
- [115] P. C. Canfield, S. L. Bud'ko, B. K. Cho, *Physica C* **362**, 249 (1996).
- [116] H. Kawano, H. Takeya, K. Kadowaki, *J. Phys. Chem. Sol.* **60**, 1053 (1999).

- [117] S. L. Bud'ko, *et al.*, *Physica C* **230**, 859 (1997).
- [118] A. J. Campbell, D. McK. Paul, G. J. McIntyre, *Solid State Commun.* **115**, 213 (2000).
- [119] S. K. Sinha, *et al.*, *Phys. Rev. B* **51**, 681 (1995).
- [120] R. Movshovich, *et al.*, *Physica C* **227**, 381 (1994).
- [121] M. R. Eskildsen, *et al.*, *Physica B* **259-261**, 582 (1999).
- [122] O. Fisher, in *Piezomagnetic Materials*, edited by K. H. J. Buschow and E. P. Wollfarth (North-Holland, Amsterdam, 1990), Vol. 5, p. 465.
- [123] B. K. Cho, *et al.*, *Phys. Rev. B* **52**, 3676 (1995).
- [124] P. G. de Gennes, *Compt. Rend.* **247**, 1836 (1958).
- [125] A. Abrikosov, L. P. Gor'kov, *Sov. Phys. JETP* **12**, 1243 (1961).
- [126] B. K. Cho, P. C. Canfield, D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **52**, 3844 (1995).
- [127] N. F. Mott, H. Jones, *Theory of the Properties of Metals and Alloys* (Clarendon Press, Oxford, England, 1936).
- [128] C. Zener, *Phys. Rev.* **81**, 440 (1951).
- [129] T. Kasuya, *Progr. Theoret. Phys. (Kyoto)* **16**, 45 (1956).
- [130] S. H. Lin, *Phys. Rev.* **15**, 451 (1961).
- [131] A. J. Dekker, *Journal of Applied Physics* **36**, 906 (1965).

Capítulo 2

Generación de altas presiones y metodología experimental

2.1 Técnicas de generación

Hoy día, existe un gran variedad de técnicas para generar presiones elevadas. Todas ellas se clasifican en dos amplias categorías: estáticas y dinámicas. Mediante las técnicas estáticas la presión generada se mantiene constante o sin variación apreciable durante una cantidad arbitraria de tiempo. En forma completamente distinta, las presiones generadas mediante técnicas dinámicas pueden existir sólo durante breves lapsos de tiempo, generalmente localizados en la escala de los microsegundos. Las presiones generadas dinámicamente son tres ordenes de magnitud mayores que aquellas generadas estáticamente. Independientemente de la forma empleada es posible generar presiones de tipo hidrostática, uniaxial y quasihidrostática. Se entiende por hidrostática, aquella presión que tiene la misma magnitud y dirección normal a todos los puntos de la superficie del material bajo presión. Se denomina uniaxial cuando la presión es aplicada en una dirección particular de la muestra provocando que ésta se comprima en la dirección de la aplicación, pero se expanda en las otras. Por último, el tipo de presión denominada quasihidrostática se genera mediante la aplicación simultánea de presión hidrostática y presión uniaxial.

2.1.1 Técnicas dinámicas

Las magnitudes de presión más altas, generadas hoy día en laboratorio, se logran únicamente mediante las técnicas dinámicas y pueden sobrepasar por mucho a aquellas que se alcanzan a través de las técnicas estáticas, compárense por ejemplo 50,000 GPa (logradas mediante explosivos nucleares) con 560 GPa. El mecanismo principal para desarrollar presiones dinámicas consiste, básicamente, en el disparo de ondas de choque, ya sea por la detonación de una carga explosiva o permitiendo que un proyectil metálico a alta velocidad colisione con la muestra. Un esquema sencillo donde se ilustra este principio se observa en la Fig. 2.1. Dentro de la zona de alta presión, la onda de choque pasa muy rápido a

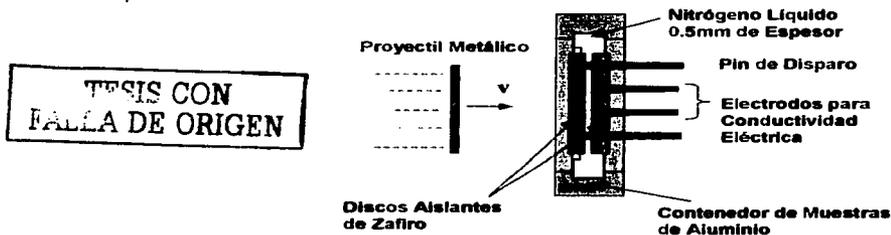


Figura 2.1: Dispositivo para generar presión dinámica el cual utiliza ondas de choque. La resistividad eléctrica de una muestra sumergida en un líquido criogénico se mide directamente mediante 2 o 4 electrodos, una vez que las puntas de disparo son alcanzados.

través de la muestra, de tal modo que el tiempo de duración de la presión es muy breve. Una consecuencia adicional es que la temperatura dentro de la zona de choque se eleva drásticamente alcanzando, en algunos casos, miles de grados Kelvin durante el tiempo de impacto. Nótese que a mayor incremento de la presión, mayor será el incremento de la temperatura en la muestra. También cabe señalar que la magnitud de la presión generada depende de la velocidad del proyectil y de la dureza del material bajo estudio. Por otra parte, las presiones dinámicas son destructivas. En los sólidos bajo compresión, las ondas de choque causan una deformación unidimensional, la cual evoluciona hacia una deformación tridimensional. En este caso, un estado de esfuerzo anisotrópico es transformado en un estado quasihidrostático y el material es saturado con defectos puntuales y lineales en un período de 10^{-7} a 10^{-9} segundos.

Una de las desventajas de las técnicas dinámicas es que requieren, entre otras cosas, de mayores espacios, tiempo, equipo de experimentación y soporte financiero. Aunque todo esto puede ser superado, existen ciertos tipos de experimentos que requieren de una presión constante en el tiempo, la cual no puede ser suministrada por medios dinámicos. En el caso que nos atañe, medidas de transporte continuas sobre una misma muestra a muy bajas temperaturas, las técnicas dinámicas ofrecen cero accesibilidad. Sin embargo, se reconoce que son ellas las que permanecen como la única opción para alcanzar presiones significativas por arriba de 500 GPa o para generar, simultáneamente, condiciones extremas de altas presiones y temperaturas en intervalos cortos de tiempo.

2.1.2 Técnicas estáticas

Aunque las técnicas estáticas generan presiones más pequeñas, son mucho menos

2.1 Técnicas de Generación

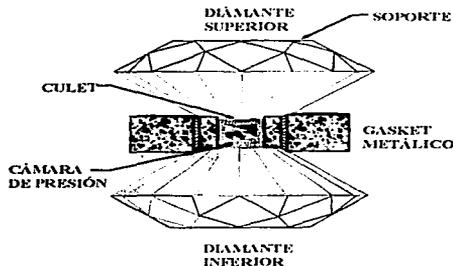


Figura 2.2: Celda de diamantes tipo Bridgman para generar presiones estáticas. La dimensión de la cara de trabajo es de $0.7 \mu\text{m}$. El material del gasket (empaquetamiento) más utilizado es el acero endurecido.

sofisticadas y de relativamente fácil aplicación. Actualmente, una de las formas más comunes de generar presiones estáticas es a través de la celda de diamantes. Una amplia revisión de los diferentes dispositivos de alta presión que utilizan diamantes para la generación de presiones estáticas puede hallarse en la referencia [1].

La celda de diamantes

La invención de la celda de diamantes DAC (Diamond Anvil Cell) [2, 3] ha revolucionado el campo de la ciencia de las altas presiones. La DAC posee la efectiva combinación de la dureza del diamante así como su transparencia a una amplia porción del espectro electromagnético: ultravioleta, visible, infrarrojo y rayos-x. Esto ha permitido que la DAC sea un instrumento ideal para físicos, químicos y biólogos para realizar mediciones de propiedades físicas de una sustancia mientras ésta es sometida a una alta compresión. Una de sus ventajas es su diminuto tamaño. Por sus dimensiones, la DAC puede ser acoplada a otros equipos de medición. Como ejemplo, algunos de los estudios que se pueden realizar con la DAC son: espectroscopía Raman, infrarrojo, Mossbauer, difracción de rayos-x, medidas de conductividad eléctrica, susceptibilidad magnética etc. Por su tamaño, la celda de diamantes es una herramienta al alcance de cualquier laboratorio. Su importancia radica en la capacidad para cambiar significativamente las distancias interatómicas o intermoleculares de una manera totalmente pura, sin presencia térmica. Puede causar también transiciones de fase en una sustancia. Su principal componente, el diamante, es el único material que puede ser usado para alcanzar las mayores presiones estáticas que van más allá de los 364 GPa, la presión en el centro de la Tierra. Problemas tales como, la metalización del hidrógeno y el modelaje de fenómenos que existen en el centro de la tierra, son ahora

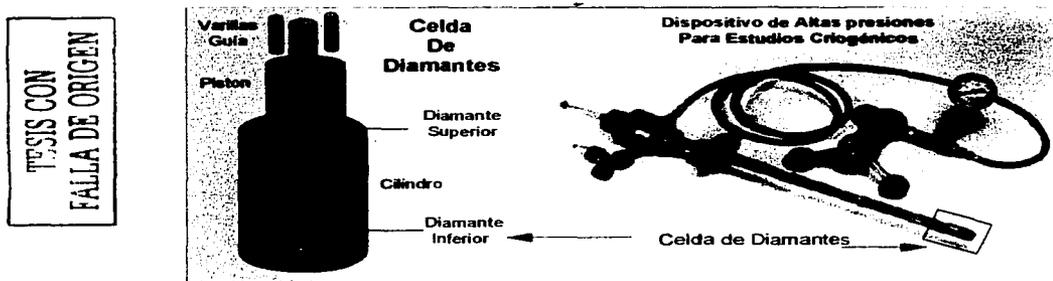


Figura 2.3: Vista completa del dispositivo mecánico que comprime los diamantes de la celda. Consta de una prensa hidráulica, un manómetro y una caña para mediciones criogénicas. La celda de forma cilíndrica esta situada en la parte inferior de la caña.

posibles de estudiar en el terreno experimental.

El principio de operación de una celda de alta presión es sencillo. El corazón de la celda es un par de diamantes en forma de puntas (Fig. 2.2). Mediante un dispositivo mecánico (una prensa hidráulica por ejemplo o cualquier otro mecanismo) los diamantes presionan una lámina metálica que sirve de empaquetamiento metálico (gasket) situado entre las dos caras de trabajo o culets. La muestra que se desea presionar es colocada dentro de un pequeño agujero practicado a la lámina metálica. Previamente, este agujero es llenado con un medio transmisor de presión, el cual puede ser gaseoso, líquido o un polvo suave dependiendo del tipo de presión que se desea aplicar. Los diamantes utilizados para este trabajo deben ser monocristales libres de inclusiones y con baja birrefringencia. Cualquier inclusión será un núcleo potencial para la formación de una grieta a alta presión.

En nuestro caso, hemos utilizado una minicelda criogénica de diamantes MCDAC (miniature cryogenic diamond anvil cell), cuya forma es de tipo pistón-cilindro [4], especial para experimentos criogénicos a alta presión. Su operación se lleva a cabo mediante un mecanismo hidráulico (Fig. 2. 3). El diámetro de las caras de trabajo o culets de los diamantes es de $700 \mu\text{m}$. La máxima presión que se puede lograr con diamantes, cuya dimensión del diámetro del culet es d (en mm), está dada por la relación. $P_{\text{máx}}(\text{GPa}) = 12.5/d^2$ [5]. La magnitud que se puede generar sin que los diamantes corran el riesgo de fractura es de $0.8P_{\text{máx}}$.

Antes de utilizar la MCDAC, con o sin gasket para un trabajo de compresión, es indispensable llevar a cabo una correcta alineación de las caras de trabajo de ambos

2.1 Técnicas de Generación

diamantes. Si la compresión se lleva a cabo con diamantes desalineados, la consecuencia será un mal funcionamiento de la celda y muy posiblemente el rompimiento de uno o ambos diamantes. En la figura 2.4 se muestra la silueta de dos diamantes desalineados por un ángulo α y la forma de la indentación que provocaría a un gasket comprimido entre sus caras. Dado que el gasket debe ser indentado previamente, un ángulo de desviación $\alpha \leq 1^\circ$ en la dirección y provocaría que la huella de la indentación sea más profunda de un lado que del otro, si esto sucede, un ligero giro accidental de los diamantes al ser ensamblada la celda, haría que la huella inicial no coincida con la cara del diamante que la provocó. Además de la alta posibilidad de un rompimiento de los diamantes, un descuido de esta naturaleza en medidas de transporte electrónico, en donde se requiera el uso de sondas eléctricas, terminaría cortando a las sondas completamente. Por otra parte, una desalineación en la dirección x provocaría una distribución de carga no homogénea en ambas caras de trabajo. Es claro entonces que con una celda cuyos diamantes estén ligeramente desalineados difícilmente se podrían alcanzar presiones altas. Por su importancia describiremos el procedimiento de alineación.

La celda que utilizamos, la MCDAC (Fig. 2.3), consta de un cilindro y un pistón, cada uno con su respectivo diamante. El procedimiento de alineación se realiza solamente sobre el diamante del cilindro, ya que el pistón trae un diamante fijo sobre él ya sea con pegamento o con anillos metálicos. Si esto último no fuese así, el diamante puede fijarse sobre el pistón con un pegamento que soporte bajas temperaturas. Un pegamento que funciona muy bien es Stycast 2850-GT (Emerson & Cuming Inc.), con un tiempo de secado de 12 horas (y curado 12 hrs. con una lámpara de 100 watts). El cilindro posee una ventana en la parte superior y tres en la parte lateral y el pistón sólo una ventana en la parte inferior. Mediante estos orificios se puede observar claramente la alineación vertical y horizontal de ambas puntas. Además de los orificios, el cilindro tiene una serie de tornillos en la parte superior y lateral los cuales pueden variar en número dependiendo del modelo. Utilizando estos tornillos, el diamante del cilindro es deslizado en la dirección x y en la dirección y (Fig. 2.4). El movimiento de los tornillos debe de ser muy lento para evitar que los diamantes se golpeen fuertemente.

Para realizar la alineación de forma correcta, un microscopio óptico standard con ampliación 40x, es apropiado. Antes de realizar la observación de la interfase, ambos diamantes deben estar libres de polvo, grasa o cualquier otros residuos que puedan afectar la visibilidad. Para una buena limpieza, pueden utilizarse acetona o alcohol etílico y un papel suave. Una vez hecho esto, el pistón se introduce en el cilindro y con el microscopio se enfoca directamente la interfase entre los diamantes a través de la ventana superior del cilindro o la ventana inferior del pistón. La interfase debe iluminarse previamente con la luz de un foco común (100 Watts). Después de una observación cuidadosa de la interfase deben verse una o más franjas ópticas (una parte del espectro visible) distribuidas en cualquiera de las dos caras. Cuando la alineación es correcta no debe observarse una sola franja en la interfase y esta última debe adquirir un color grisáceo. Es importante señalar que cuando se utilizan gaskets en la compresión de cualquier muestra, éste absorbe las ligeras

LA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

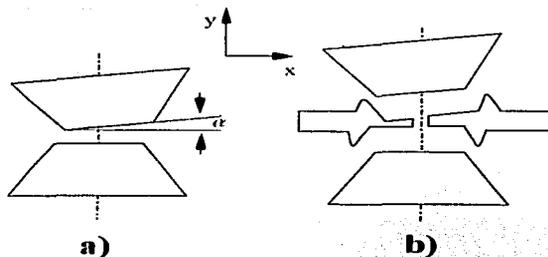


Figura 2.1: En este esquema se observa la silueta de los dos diamantes que conforman una celda. a).- Desalineación horizontal y vertical de los diamantes. b).- Forma que adquiere un gasket metálico al ser indentado por los diamantes desalineados en a).

imperfecciones en la distribución de carga y por tanto es seguro usar la DAC con una o dos franjas visibles solamente.

Para una alineación rápida de la MCDAC es recomendable primero, fijar el diamante del cilindro lo más cerca posible del centro del soporte usando los tornillos laterales del mismo. Posteriormente, se introduce el pistón dentro del cilindro y, sin mover los tornillos laterales, se ajustan cuidadosamente los tornillos superiores, apretándolos o aflojándolos de tal manera que disminuya el número de franjas visibles. Una vez que la interfase se observe grisacea (interferencia destructiva), entonces los tornillos laterales del cilindro pueden ajustarse para que las dos caras de trabajo acoplen perfectamente una sobre la otra, revisando el color de la interfase en cada ajuste. Después de la alineación, la celda debe ser probada realizando una indentación sobre un gasket metálico suave. Es importante realizar una alineación de los diamantes antes y después de llevar a cabo cualquier experimento, esto garantizará que la celda trabaje óptimamente.

2.1.3 Tipos de diamantes

El nitrógeno es la impureza dominante en la mayoría de los diamantes. A principios del siglo xx se descubrieron la mayor parte de los diamantes naturales, los cuales, tienen una absorción óptica en el infrarrojo, en el intervalo 6.5 y 15 μm , dependiendo del grado de impureza. Los diamantes con estas características ópticas fueron clasificados como tipo I. Los diamantes con características ópticas diferentes se denominaron tipo II. En los tipo I existe una absorción extrínseca la cual se debe a la presencia de nitrógeno. Los diamantes tipo II están relativamente libres de este elemento. Los diamantes tipo I se clasifican

2.1 Técnicas de Generación

además en tipo **Ia** si el nitrógeno está presente en forma de agregado y tipo **Ib**, si está presente en forma sustitucional. La mayoría de los diamantes naturales pertenecen a la subdivisión tipo **Ia** donde la concentración de nitrógeno puede ser tan alta como 3000 ppm. Únicamente una fracción de los diamantes naturales (menos del 0.1 %) son del tipo **Ib**, donde las concentraciones típicas de nitrógenos son de 40 ppm. En ambos tipos **Ia** y **Ib** el nitrógeno actúa como donador con energías de ionización de 1.7 y 4.0 eV, respectivamente, lo cual significa que tales cristales son aislantes eléctricos.

Algunos de los diamantes tipo **II**, muy raros en la naturaleza, tienen brechas de energía prohibidas pequeñas por lo cual muestran resistividades tan bajas como, 2.5 Ω cm, siendo por esto denominados tipo **IIb**. Aquellos libres de nitrógeno y altamente resistivos, típicamente del orden de 10^{16} Ω cm, se les conoce como tipo **IIa**. Los diamantes tipo **IIb** son semiconductores tipo **P** con concentraciones de boro menores que 1 ppm y energía de ionización aceptora de 0.37 meV. Los diamantes naturales están constituidos de 98.9 % de ^{12}C y 1.1 % de ^{13}C , reflejando la abundancia de los dos isótopos de carbono más estables [6].

2.1.4 Gaskets

El gasket o empaquetamiento es una de las partes fundamentales para generar altas presiones estáticas usando una celda de diamantes. En las celdas de altas presiones, el gasket contiene a la muestra dentro una pequeña cámara (agujero). Otra de sus funciones es la de soportar los bordes de los diamantes y evitar fracturas cuando se tiene una distribución no homogénea de carga.

Existen diferentes tipos de gaskets que pueden utilizarse dependiendo de la magnitud de la presión que se requiere y del tipo de experimento que se vaya a realizar. Por ejemplo, para mediciones magnéticas existen gaskets que no afectan la señal magnética. El material del gasket debe ser lo suficientemente fuerte como para formar espesores muy pequeños sin llegar a cortarse (esto garantiza que se puedan alcanzar presiones muy altas). Los materiales demasiado duros (las cerámicas por ejemplo) parecerían ser los más apropiados, sin embargo, carecen de plasticidad siendo además quebradizos por lo tanto este tipo de materiales queda descartado.

Bajo las consideraciones anteriores, los materiales apropiados son aquellos que poseen buena dureza y a la vez que tengan cierta plasticidad, entre estos últimos se encuentran los aceros endurecidos y materiales metálicos. De todos los gaskets metálicos, el renio se encuentra como la mejor opción para alcanzar presiones del orden de megabares; razón: el renio es un metal suave que se endurece bajo deformación plástica [7]. El renio endurecido adquiere esfuerzos $\sigma_x = 0.38$ GPa y $\sigma_y = 1.19$ GPa, cuando es deformado un 20 %. Por su alta dureza es muy difícil cortarlo usando por ejemplo unas tijeras, ya que se endurece durante el proceso de cortado. Si este material es sometido a presión se endurece aún más. Estas características hacen que sea un material muy apropiado para alcanzar las más altas presiones con celdas de diamantes.

Otra alternativa en la selección de gaskets es la aleación de Cu-Be. Además de poseer muy buenas propiedades mecánicas, su principal característica es que su dureza y plasticidad aumentan al ser enfriada. La aleación de Cu-Be es apropiada para mediciones magnéticas a altas presiones ya que el Cu y el Be son diamagnéticos de baja susceptibilidad. Una de sus desventajas es que su contenido de Be no debe excederse de los 2.2 %, ya que la película de óxido que se forma contiene óxido de Be, una sustancia altamente tóxica. Cuando el porcentaje de Be es menor al valor anterior, la película de óxido estará formada únicamente por CuO, el cual es inofensivo. Para evitar la toxicidad de esta aleación se le agrega Ni o Co reduciendo así el contenido de Be a un valor seguro. Para su uso en mediciones magnéticas, es preferible agregarle Ni debido a que posee un momento magnético más pequeño que el Co.

Otra de las aleaciones que más se utilizan para experimentos de alta presión que no requieran mediciones magnéticas, es el inconel 718, una aleación de níquel endurecida por precipitación. Esta aleación es más fuerte que la de Cu-Be, pero mucho más magnética. En nuestro caso, hemos probado diferentes tipos de gaskets, entre ellos; mica natural, algunos plásticos duros como el polimetil metacrilato, aluminio, cobre, aleación de cobre-berilio y acero endurecido (type 416 stainless steel). De todos éstos, los que funcionaron adecuadamente fueron el acero endurecido y la aleación de Cu-Be. La única dificultad que se presenta con estos últimos es la perforación del orificio que funciona como cámara de alta presión. Para un agujero de 200 μm se requieren aproximadamente 3/4 hora de barrenado. Los otros gaskets se destruyen muy fácilmente lo que provoca el rompimiento de las sondas eléctricas. En el caso de la mica natural, ésta se corta a una presión menor de 1 GPa, lo cual es indeseable en mediciones eléctricas.

2.1.5 Medios transmisores de presión

De acuerdo con las condiciones de presión que se necesiten generar sobre una muestra, los medios transmisores de presión pueden ser gaseosos, líquidos o sólidos suaves. En el caso de presión hidrostática es necesario utilizar un gas o un líquido dentro de un gasket. Los gases más apropiados para este fin son; el He, Ne, Ar y el Xe. En estos casos, la muestra se introduce dentro de un contenedor metálico al cual se le suministra uno de los gases anteriores (el helio es el mejor) a través de un tubo capilar. Aumentando la cantidad de gas en el contenedor, la presión puede incrementarse hasta el límite en que la celda se rompe o el gas solidifica y bloquea el tubo capilar. Comúnmente se utiliza He por ser el único gas que a presión ambiente permanece en estado gaseoso a muy bajas temperaturas. Una alternativa ligeramente mejor consiste en usar ^3He , pero, dado que es un gas demasiado costoso, su uso no es frecuente en la experimentación a altas presiones. El gas He solidifica a presiones relativamente altas; a 300 K solidifica a 11.2 GPa, a 50 K bajo 0.72 GPa y a 0 K solidifica a una presión de 28 bares (0.0028 GPa). La solidificación del helio, y la de cualquier otro gas que se utilice como medio transmisor de presión, termina con el ambiente hidrostático dando origen a esfuerzos cortantes, que al ser aplicados a muestras no muy rígidas, producen una deformación apreciable.

2.2 Técnicas de Medición

Cuando las celdas que trabajan con presión de gas no son disponibles, una opción diferente para generar también condiciones hidrostáticas consiste en sustituir el gas por un líquido como medio transmisor de presión. Una de las características principales que deben poseer estos líquidos es una alta presión de solidificación. Entre los líquidos más comúnmente usados por poseer la característica anterior están, la solución de metanol - etanol en la proporción 4:1 y metanol - etanol - agua en relación 16:3:1. Las presiones de solidificación a temperatura ambiente son 10.4 y 14.5 GPa, respectivamente. A temperatura ambiente, estos líquidos tienen un comportamiento casi hidrostático hasta alrededor de 20 GPa. La principal desventaja de usar líquidos como medios transmisores de presión, es que a temperaturas criogénicas no necesariamente muy bajas, éstos se congelan. Si además, tales líquidos son sometidos a presiones elevadas, terminan solidificándose con la consiguiente pérdida de las condiciones hidrostáticas. Este es uno de los problemas que los gases (He en particular) reducen considerablemente.

2.2 Técnicas de Medición

Una vez que se tiene la técnica apropiada para generar y aplicar altas presiones, el siguiente paso es encontrar una forma de medir correctamente su magnitud. Una buena precisión en su medición permitirá caracterizar bien los cambios del material bajo estudio, al mismo tiempo que se tendrá confianza para probar una teoría a través de la comparación de resultados. En el caso de las altas presiones estáticas, la dificultad de su medición radica en la miniaturización del espacio en que éstas se generan. Para obtener presiones del orden de 20 GPa, por ejemplo, se necesita que el diámetro de la cara de trabajo de los diamantes sea de 700 μm . Para mayores presiones se requiere que este diámetro sea mucho menor, lo que dificulta aún más su medición dentro de la celda.

Encontrar un manómetro que pudiera medir *in situ* la magnitud de la presión fue un problema hasta 1972, antes, no existía un método conveniente para estimar su magnitud. Una de las formas de estimación de mayor precisión con que se contaba consistía en medir la dependencia de los parámetros de red de un compuesto tal como el NaCl. Este método sin embargo, hacía uso de la difracción de rayos-X, necesitando alrededor de 300 hrs. para obtener un sólo punto, un procedimiento con obvias desventajas. Actualmente, las cosas han mejorado, y la presión se mide con relativa facilidad. A continuación se describen las dos técnicas más utilizadas para medir altas presiones.

2.2.1 Fluorescencia del rubí

En 1972, Forman *et al.* [8, 9], introdujo el cristal de rubí como manómetro efectivo para medición de altas presiones. El método utiliza la variación que presentan las líneas de fluorescencia R_1 (6942 Å) y R_2 (6928 Å) del rubí en función de la presión (ver Fig. 2.5). Para su calibración hasta 19.5 GPa, Forman utilizó la ecuación de estado del NaCl calculada por Decker y Barnett [10]. Posteriormente, en un esfuerzo por elevar la escala en que se pudiera medir la presión, se utilizaron Al_2O_3 (0.5% Cr), YAlO_3 (0.2% Cr), YAG (0.4% Cr) entre

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

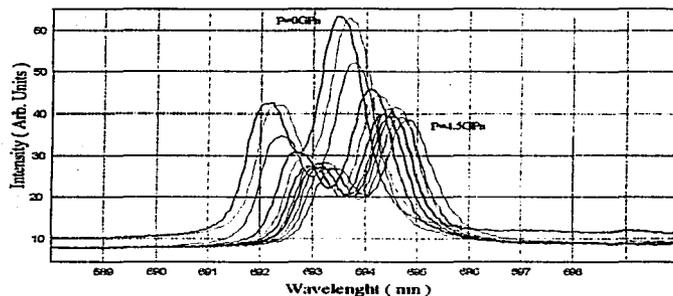


Figura 2.5: Comportamiento del espectro de fluorescencia de un cristal de rubí, sometido a diferentes presiones en nuestra MCDAC.

otros, sin embargo, ninguno de ellos fue más apropiado que el rubí. Las características que favorecen al rubí como manómetro son: alta intensidad de fluorescencia por unidad de volumen, dependencia aceptable de la presión (3.6 Å/GPa) y un ancho de las líneas de fluorescencia aceptable (7.5 Å). En la década de los 30's, Mao *et al.* [11], logró calibrar el rubí bajo condiciones quasihidroestáticas y no-hidroestáticas hasta una presión de 110 GPa. Ambas calibraciones fueron hechas con la ayuda de las ecuaciones de estado de algunos metales tales como el Cu o Au reveladas mediante ondas de choque. La ecuación para ambos tipos de condiciones son descritas por la siguiente relación:

$$P = \frac{1904}{B} \left[\left(1 + \frac{\delta\lambda}{694.24} \right)^B - 1 \right], \quad (2.1)$$

donde P está dada en GPa y $\delta\lambda$ es el corrimiento en la longitud de onda en nm de la línea R_1 de fluorescencia. El parámetro B es igual a 7.665 para condiciones quasihidroestáticas e igual a 5 para condiciones no-hidroestáticas.

El comportamiento del espectro del rubí bajo presión ha sido completamente estudiado por Eggert *et al.* [12]. Uno de los problemas que presenta es la disminución de la intensidad de luminiscencia y su desaparición a muy altas presiones [13]. Aproximadamente a 100 GPa, la intensidad de las líneas R's decrece drásticamente de tal forma que viene a ser

2.2 Técnicas de Medición

comparable o menor que la línea de fluorescencia R_3 . La precisión de las mediciones, usando la fluorescencia del rubí, es de 0.03 GPa cuando se tienen picos R_1 y R_2 bien definidos. La precisión puede ser mejorada hasta 0.01 GPa si se utiliza un ajuste matemático a los máximos de las líneas R_1 y R_2 . Entre sus desventajas como sensor de presión están las siguientes: un coeficiente significativo de dependencia de la temperatura (0.068 Å/K) en la misma dirección que el de la dependencia de la presión, así como un ensanchamiento de las líneas R_1 y R_2 por efectos térmicos. Esto último provoca que las dos líneas R_1 y R_2 se traslapen al incrementarse la temperatura limitando su uso a temperaturas menores que 200 °C. A pesar de esto, las líneas traslapadas pueden usarse con precisión disminuída a mayores temperaturas, ya que se ha encontrado que su dependencia de la temperatura y la presión, a primera aproximación, es lineal y aditiva hasta 300 °C y 3 GPa.

Por otro lado, el corrimiento de las líneas de fluorescencia debido a los efectos por separado de la temperatura y la presión se presenta en la misma dirección, hacia el rojo. No hay actualmente una explicación disponible de este hecho. Existen también otros manómetros basados en la luminiscencia los cuales son mejores que el rubí en algunos aspectos. Uno de ellos, apropiado para presiones del orden de megabares (1 Mbar \approx 100 GPa), es el Sm-YAG (Yttrium Aluminum Garnet) [14]. La fluorescencia de este manómetro, a diferencia del rubí, es insensible al medio ambiente.

2.2.2 Transiciones superconductoras

Otra técnica para medir presión, apropiada para experimentos criogénicos, utiliza la variación que experimenta la temperatura de superconducción de ciertos materiales al estar bajo compresión. Entre los materiales más comunes utilizados para este fin están; el In, Sn y Pb. La transición superconductoras es monitoreada mediante medidas de resistividad eléctrica ó una discontinuidad en la susceptibilidad magnética. La dependencia de T_C vs P para el In está dada por [15, 16]

$$T_C = (3.407 - 4.36 \times 10^{-5} P + 5.2 \times 10^{-10} P^2) \quad (2.2)$$

y para el Sn

$$T_C = (3.733 - 4.95 \times 10^{-5} P + 5.9 \times 10^{-10} P^2), \quad (2.3)$$

donde P está dada en megabares y T_C en Kelvin. Estos dos manómetros son apropiados para presiones menores que 30 GPa.

Para presiones del orden de 30 GPa se utiliza el manómetro de plomo, dado que, a diferencia de los anteriores, la transición superconductoras a esta presión aún es medible. La calibración de T_C vs P del Pb ha sido realizada por Birekoven y Wittig utilizando la escala del rubí [17]. La calibración bajo condiciones quasihidrostáticas utilizando el manómetro de rubí a bajas temperaturas fue hecha también por Erkins [18]. Es importante señalar que la calibración de T_C vs P para el plomo se ha encontrado varía igualmente bajo condiciones hidrostáticas y quasihidrostáticas [19] para presiones no muy altas.

En nuestros experimentos hemos utilizado el manómetro de plomo para estimar la presión *in situ*. En cada experimento, se coloca un pequeño trozo de plomo (plomo alfa: pureza 99.99% junto a la muestra, como se explica más adelante. Cabe destacar que la T_C del Pb fue determinada considerando el 90% de la caída en la transición de la curva R vs T. Para asociar el valor de la presión en gigapascas a cada valor de T_C , se utilizó la curva de calibración hecha por A. Eiling y J. S. Schilling [1] hasta 22 GPa, la cual está dada por

$$P(T_C) = \frac{T_C(0) - T_C(P)}{(0.365 \pm 0.003)}, \quad (2.4)$$

donde P es dada en GPa y T_C en Kelvin. De acuerdo con esta ecuación, un cambio en la T_C del plomo en alrededor de 2 K (correspondiente a una presión de aproximadamente 5.5 GPa) traería consigo un error de ± 0.04 GPa.

En la celda de diamantes medimos la T_C del plomo a presión ambiente utilizando un polvo suave y encontramos un valor de 7.18 K. Esto indica que por el enfriamiento se genera una presión estimada en 0.02 GPa. Tal valor pequeño puede deberse a que el polvo suave no tiende a compactarse durante el enfriamiento, como sucedería, por ejemplo, con un líquido.

2.3 Procedimiento experimental

2.3.1 Síntesis de los sistemas RNi_2B_2C

Es bien conocido que los resultados experimentales que se obtienen de muestras monocristalinas son más representativos que aquellos que provienen de muestras policristalinas. Así, es deseable sintetizar monocristales para obtener un cuadro más claro de las propiedades de los materiales que se vayan a estudiar. En la síntesis de las muestras intermetálicas de RNi_2B_2C , las técnicas más utilizadas han sido la fusión por arco y la fusión por inducción. En la primera se utiliza un electrodo con un punto de fusión más alto que el material que se desea fundir, generalmente se utiliza tungsteno, y mediante descargas eléctricas se consigue formar el material. En el segundo caso, en la fusión por inducción, se emplea corrientes eléctricas de muy altas frecuencias inducidas por un equipo de radio frecuencias (RF).

Las muestras de los sistemas RNi_2B_2C estudiadas en este trabajo, han sido sintetizadas con la técnica de inducción mediante un horno de inducción de alta frecuencia (STANIELCO tipo STA 30 KW) que tiene una bobina de trabajo de 120 mm. Básicamente, el procedimiento para la preparación de la muestra es como se describe a continuación. Los ingredientes iniciales: trozos pequeños de tierras raras (99.9 %), polvo de níquel (-325 #, 99.99 %), trozos de boro (99.8 %) y grafito en polvo (99.9998 %) fueron pesados de acuerdo a las cantidades dictadas por la relación estequiométrica 1:2:2:1. Para un mejor acoplamiento inductivo, el polvo de níquel fue compactado con un peso de tres toneladas. Después, todos los reactivos se colocan sobre un crisol de cobre que está situado en el centro de una bobina

2.3. Procedimiento Experimental

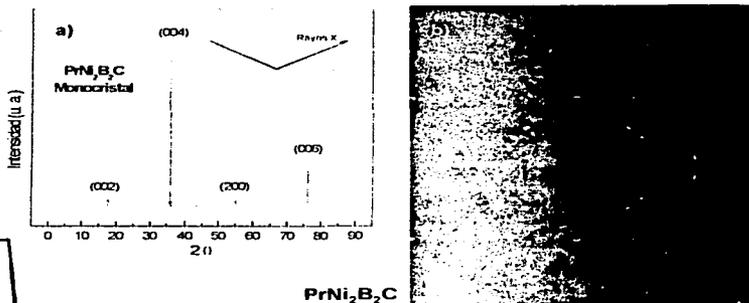
de un equipo de RF y que es enfriado con un flujo de agua. A su vez, el crisol está colocado dentro de un tubo de cuarzo, previamente en vacío, por el cual se hace pasar un flujo de gas argón. Mediante las corrientes inducidas por la bobina, los materiales conductores logran fundirse primero y, luego por contacto, se acoplan y funden los demás. El tiempo requerido para la fundición de todos los componentes es de alrededor de 1 hora. Cabe señalar, que si todos los materiales son aislantes, no podrán ser fundidos por esta técnica. Es por ello que los materiales a fundir deben tener una resistividad eléctrica menor a $0.1 \Omega\text{-cm}$ cerca de su punto de fusión. Finalmente, después de una homogenización a través de un refundido, el material es enfriado bruscamente (disminuyendo a cero la potencia del aparato de RF) hasta alrededor de 200 y 400 °C por debajo de su punto de fusión logrando con esto la formación de pequeñas muestras monocristalinas dentro del bulto. Si el fundido se deja enfriar lentamente lo que se obtiene es una muestra policristalina. De acuerdo con el diagrama de fases pseudobinario del $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (no mostrado) [20], los sistemas $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ funden incongruentemente, es decir, la composición de la fase líquida cambia (reacciones en el estado sólido) con el enfriamiento, razón por la cual se realiza el enfriamiento brusco.

El procedimiento de recocido para las muestras de $(\text{Dy, Ho, Pr})\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ se hizo en un horno de tubo con atmósfera controlada de argón. Cada una de las muestras se envolvieron con una lámina de tantalio (a 1000 °C es altamente absorbente de O) para evitar oxidaciones. Cabe señalar que el compuesto $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ resultó ser muy inestable durante el proceso de recocido, por lo cual en este trabajo utilizamos monocristales de $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ sin recocer. La caracterización de las muestras monocristalinas se llevaron a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X en polvos y difracción de rayos X por cuatro círculos. Como un ejemplo de la caracterización, en la Fig. 2.6a-b) se muestra el patrón de difracción de rayos X y una fotografía de rotación para el compuesto monocristalino $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Todas las reflexiones fueron colectadas a temperatura ambiente (23 °C). La indexación de los picos visibles corresponden a una celda tetragonal centrada en el cuerpo.

Una descripción más completa del procedimiento, materiales, análisis químico, caracterización estructural y metalurgia de estos compuestos ha sido hecha por A. Durán. El trabajo se puede encontrar en la referencia [22, 21].

2.3.2 Técnica de montaje de la muestra en la celda

Para los experimentos de medición de la resistividad eléctrica en función de la temperatura y la presión, el procedimiento que utilizamos para ensamblar una muestra dentro del gasket es como sigue. El gasket de acero endurecido, con su agujero practicado de 200 μm , es lijado y limpiado para quitar asperezas e irregularidades de la superficie que hará el contacto con los diamantes. La forma del gasket es rectangular con dimensiones $5 \times 7 \times 0.3 \text{ mm}^3$. En una de sus esquinas se le practica una ranura por la cual se le adhiere un alambre usando pintura de plata. Este alambre es luego conectado con uno de las dos varillas de cobre que están introducidas en el pistón de la celda y que sirven de guía para fijar el gasket al pistón. Con esto se tiene continuidad eléctrica entre el gasket y el pistón de la celda, la



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 2.6: Izquierda. Patrón de difracción de rayos X de un monocristal de $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ indicando el plano de incidencia del haz. Derecha. Fotografía por rotación con un tiempo de exposición de 10 min. del compuesto anterior [21].

cual utilizamos para saber cuando, la muestra o los alambres, han hecho contacto con el gasket.

Para fijar el gasket al pistón se utiliza un pegamento de secado rápido el cual une el gasket a los dos puntas guía metálicas. Estos puntas van insertados dentro del pistón buscando un buen contacto eléctrico. Durante la colocación del gasket, el agujero debe centrarse con la cara del diamante del pistón antes que el pegamento pueda secar completamente. Esto se hace introduciendo el pistón en el cilindro y observando a través del orificio superior del cilindro hasta lograr el centrado. Una vez hecho esto, el paso siguiente es indentar el gasket. Para ello, se introduce nuevamente el pistón dentro de la celda y se monta en el dispositivo mecánico operado hidráulicamente (Fig. 2.3). Tal dispositivo cuenta con un manómetro. La presión que el manómetro debe marcar para una indentación adecuada, es de 275 a 325 en la escala de Psi. Después de la indentación, el agujero del gasket se limpia sin moverlo de su posición sobre el diamante y posteriormente se llena con polvo de MgO . El área de la indentación, excluyendo a la cámara de presión, se cubre con polvo de Al_2O_3 de $1\mu\text{m}$ de diámetro. A continuación, introduciendo el cilindro lentamente, se oprime sobre el pistón para conseguir que los polvos se adhieran al gasket. El polvo de MgO debe formar una especie de cilindro concéntrico con la capa de Al_2O_3 . El espesor de la capa de Al_2O_3 debe ser de aproximadamente de 15 a $25\mu\text{m}$, un espesor mayor se extruye demasiado durante la compresión inicial causando el rompimiento de los alambres. Ambos polvos deben estar secos para que la adherencia al gasket no se dificulte,

2.3. Procedimiento Experimental

de otro modo, quedarán pegados al diamante al momento de comprimirlos. El polvo de MgO se utiliza como medio transmisor de presión y el Al_2O_3 como aislante eléctrico.

Cuando se tiene preparado el gasket como se ha descrito, la muestra con dimensiones de $100 \times 100 \times 40 \mu m^3$ se coloca sobre la capa de MgO, la cual debe ser una capa suave, no muy compacta. Enseguida, con la ayuda del diamante del cilindro, la muestra es introducida lentamente dentro de esta capa de MgO. Posteriormente, se coloca una laminilla de plomo con dimensiones aproximadas de $80 \times 20 \times 10 \mu m^3$ lo más cerca posible a un lado de la muestra. Esta lámina de plomo es el manómetro en el experimento. Hasta aquí, se considera la parte más difícil del procedimiento de montaje. El paso siguiente, consiste en aislar el gasket fuera del área de indentación. Para ello, nosotros utilizamos cianocrilato (pegamento comercial KolaLoka), que es un pegamento de secado rápido con el que se puede formar fácilmente una capa delgada y cuya aplicación no da problema alguno. Inicialmente se intentó aislar con los barnices Oxford y General Electric, sin embargo, el secado que se requiere no es rápido, presentando además problemas para distribuirlo homogéneamente dentro del área pequeña que se deseaba aislar. Este barniz forma una especie de hilo con el aplicador, lo cual hace que se desprenda parte de la capa ya aplicada. Esto se resolvió con el pegamento anterior.

Una vez que el aislante eléctrico ha secado, el paso siguiente consiste en situar los alambres sobre la muestra a medir y la lámina de plomo. Se utilizaron dos diferentes tipos de alambres, uno de oro y otro de tungsteno bañado en oro. El diámetro de cada uno fue de 10 y 5 μm , respectivamente. Uno de los problemas que enfrentamos frecuentemente fue el rompimiento de los alambres en el borde del diamante. Después de varios intentos encontramos que una lámina de papel aluminio comercial de aproximadamente $400 \times 100 \times 30 \mu m^3$, colocada debajo de cada alambre, era la solución del problema. Notamos también que el alambre conteniendo tungsteno, que parecía el más apropiado por su dureza, se cortaba en la cámara de alta presión. Aunque la lámina de aluminio evitaba que éste se cortara en los bordes del diamante, por la nula plasticidad del tungsteno, el alambre se corta dentro de la cámara de alta presión con aplicaciones pequeñas de presión. El alambre de oro, por su plasticidad, resultó ser la solución a este problema. Aunque no probamos con el alambre de aluminio, por su plasticidad puede también funcionar adecuadamente. Las medidas de resistividad eléctrica se hicieron usando el método de cuatro puntas. Utilizando una configuración en serie de la muestra y el plomo fueron necesarios 6 alambres como se observa en la figura 2.7. En el procedimiento para situar los alambres es de gran ayuda utilizar un poco de grasa de vacío, sin que penetre dentro del área de indentación.

Cuando todos los alambres han sido colocados en sus lugares se unen a los alambres que conectan la celda con el equipo de medición exterior utilizando pintura de plata. Para muestras con resistencias pequeñas (menores que 100Ω) se utilizó un detector multifunciones (Barras Provenec) con un puente de resistencias (tipo F. R. para bajas resistencias). La sensibilidad de este aparato es del orden de los nV. Para resistencias mayores que 100Ω , se utiliza un puente de altas resistencias (denominado P. I. O.).

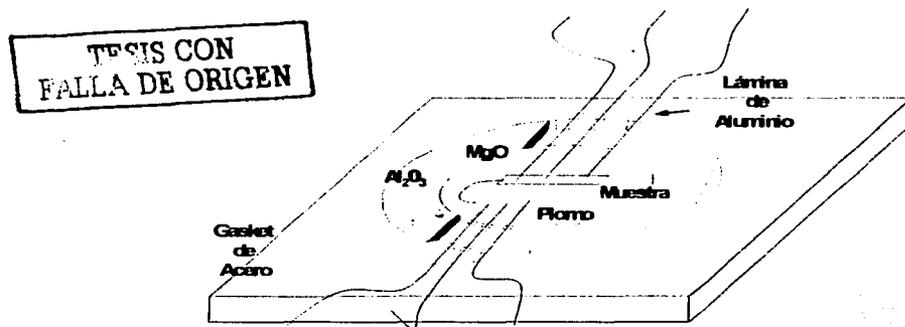


Figura 2.7: Esquema que representa la configuración de las diferentes partes que se necesitan para ensamblar la muestra en el gasket.

El siguiente paso en el ensamble de la celda consiste en colocar una capa de plástico transparente y delgada sobre la muestra y los alambres. Funciona muy bien el plástico comercial que se utiliza para cubrir alimentos frescos. La función de esta capa de plástico es evitar que los alambres se deslicen cuando el pistón es introducido en el cilindro y hace el primer contacto con la muestra.

Como penúltimo paso se coloca una capa delgada de MgO_2 de aproximadamente $25 \mu m$ de espesor encima del ensamble anterior. Esto asegura un buen empaquetamiento de la muestra y un mejor ambiente quasihidroestático. Finalmente, se requiere de mucho cuidado y precisión para acoplar el pistón y el cilindro. En este paso se debe utilizar un pequeño tornillo lateral del cilindro, el cual debe coincidir con una ranura que tiene el pistón. De esta manera se asegura un acoplamiento adecuado pistón-cilindro. El funcionamiento de la celda se lleva a cabo mediante una prensa hidráulica. Después de cada aplicación de presión es indispensable verificar que no exista un contacto de la lámina metálica con los alambres de la muestra. Fue con este propósito que se dejó un alambre unido a una de las esquinas de la lámina. En caso de una continuidad eléctrica gasket- alambres, las mediciones traen consigo una señal externa, por lo que se debe tener cuidado en la interpretación de los resultados. Las magnitudes de las corrientes que empleamos en los experimentos estuvieron en la escala de los μA hasta 1-2 mA.

Bibliografía

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- [1] A. Jayaraman, *Reviews of Modern Physics* **55**, No. 1 (1983).
- [2] C. E. Wier, E. R. Lippincott, A. van Vulkenburg, E. N. Bunting, *Journal of research, National of Bureau of Standards* **63A**, 55 (1959).
- [3] J. C. Jamieson, A. W. Larson, N. D. Nachtrieb, *Review Scientific instruments* **30**, 1016 (1959).
- [4] D. J. Dunstan and W. Scherrer, *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 627 (1988).
- [5] D. J. Dunstan, J. L. Spain, *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **22**, 913 (1989).
- [6] Properties, growth and applications of diamonds, ed. M. H. Narah, A. J. Neves, *Inspee Publications*, (2001) p. 11
- [7] D. Schiferl, *Rev. Sci. Instrum.* **57**, 1316 (1987).
- [8] R. A. Forman, G. J. Piermarini, J. D. Barnett, S. Block, *Science* **176**, 281 (1972).
- [9] Sobre este tema, referencias de artículos de NBS se pueden encontrar en: G. J. Piermarini, S. Block, *Rev. Sci. Instrum.* **46**, 973 (1975).
- [10] D. L. Decker, W. A. Barnett, *Journal of Applied Physics* **41**, 833 (1970).
- [11] H. K. Mao, J. Xu, P. M. Bell, *Journal of Geophysical Research* **B 91**, 4673 (1986).
- [12] J. H. Eggert, K. A. Goettel, I. F. Silvera, *Applied Physics Letters* **53**, 2489 (1989); *Phys. Rev. B* **40**, 5724 (1989); J. H. Eggert, *et al.*, *Physics Rev. B* **44**, 7202 (1991).
- [13] Z. Liu, Q. Chi, C. Zou, *Physics Letters A* **143**, 79 (1990).
- [14] J. Liu, Y. K. Vohra, *High-Pressure Science and Technology-1993*, pp. 1481, AIP Press, New York (1994).
- [15] C. A. Swenson, *Physics at High Pressures*, Academic Press, New York (1960).
- [16] I. B. Berman, N. B. Brandt, N. I. Ginsburg, *Soviet Physics JETP*, **53**, 125 (1967).
- [17] B. Bireckoven, J. Wittig, *Journal of Phys. E: Scientific Instruments* **21**, 941 (1988).

- [18] D. Erskine, P. Y. Yu, G. Martínez, *Review of Scientific Instruments* **58**, 406 (1987).
- [19] M. J. Clark *et al.*, *Journal of Low Temperature Physics* **32**, 495 (1978).
- [20] G. Belier *et al.*, *J. Mater. Res.* **14**, 16 (1999).
- [21] A. Durán, Tesis Doctoral, "*Síntesis, Caracterización y Propiedades Electrónicas de Sistemas Intermetálicos, Fermiones Pesados*", Capítulo II, (2002).
- [22] A. Durán, E. Muñoz, S. Bernes, R. Escudero, *Journal of Phys: Condens. Matt.* **12**, 7595 (2000).
- [23] A. Eiling and J. S. Schilling, *J. Phys. F: Metal Physics* **11**, 623 (1981).

Capítulo 3

Efectos de la presión en $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$; ($R = \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Pr}$) y algunos isomorfos

Los pocos experimentos de altas presiones en la serie $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ reportados en literatura han sido realizados únicamente en aquéllos compuestos que muestran SC. Los primeros estudios, de esta naturaleza, fueron hechos en policristales de: $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ y $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [1]. Los resultados muestran una variación significativa en el comportamiento de la T_C vs presión. Sin embargo, no existe ningún estudio, de este tipo, que indague sobre la correlación entre SC y los ordenamientos magnéticos.

En este capítulo presentamos nuestras mediciones de resistividad eléctrica en función de la temperatura y la presión en los sistemas magnéticos $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$; $R = \text{Ho}, \text{Dy}$ y Pr y algunos isomorfos. En particular estudiamos el comportamiento que adquiere la interacción de intercambio electrónica, descrita en el capítulo 1. De toda la serie $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ se han escogido los compuestos ($\text{Ho}, \text{Dy}, \text{Pr}$) $\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$, debido al tipo de transiciones electrónicas que presentan como función de la temperatura. A manera de recordatorio, en el primero se encuentra SC, AF y SC reentrante en este orden, el segundo muestra AF y SC y el tercero sólo ordenamiento magnético sin trazas de SC. Todas estas transiciones se manifiestan mediante variaciones en la resistividad eléctrica. En estos compuestos se estudian las variaciones que adquieren sus transiciones superconductoras y magnética al ser sometidos a distintas presiones. Calculamos por primera vez, el efecto que ejerce la presión sobre la magnitud de la interacción de intercambio electrónica. Los estudios permiten señalar si existe alguna correlación entre las transiciones superconductoras y antiferromagnéticas en tales sistemas. Se incluye también un análisis de los efectos que provoca la presión química en los sistemas isomorfos basados en Pr: $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{PrCo}_2\text{B}_2\text{C}$ y $\text{PrPt}_2\text{B}_2\text{C}$.

3.1 Compuestos basados en Níquel

3.1.1 $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$

En la figura 3.1 mostramos el comportamiento a bajas temperaturas de $\rho_{ab}(T)$ (resistividad

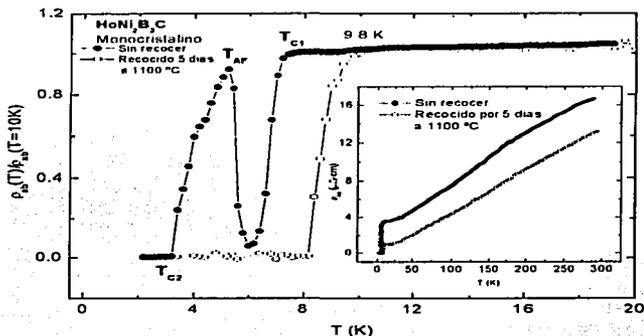


Figura 3.1: $\rho_{ab}(T)$ del $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ con y sin tratamiento térmico. En $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ recocido durante 5 días a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, el inicio de SC se presenta en 9.8 K sin comportamiento recontraite. En la muestra sin recocer, la SC se presenta a la temperatura $T_{C1} = 7.4\text{ K}$. El máximo local corresponde a la temperatura del ordenamiento antiferromagnético $T_{AP} = 5\text{ K}$. El cero resistivo de la SC recontraite se alcanza en $T_{C2} = 3.2\text{ K}$.

eléctrica planar) a presión ambiente de los compuestos; $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ sin recocer y $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ recocido a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 días en vacío. El comportamiento es monótono decreciente desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 50 K , con una variación aproximada de $d\rho_{ab}(T)/dT = 0.01\text{ }\mu\Omega\text{cm/K}$ para ambos compuestos. En $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ sin recocer, el primer inicio de SC se observa en $T_{C1} = 7.4\text{ K}$, aunque por debajo de esta temperatura $\rho_{ab}(T)$ disminuye abruptamente, el cero de resistividad no es alcanzado. Tal decrecimiento es interrumpido a 6 K y el compuesto retorna al estado normal. Al disminuir más la temperatura, la $\rho_{ab}(T)$ incrementa hasta alcanzar un máximo en $T_{AP} = 5\text{ K}$. El valor de la resistividad en este máximo es casi de la misma magnitud (alrededor del 95%) que el valor en el estado normal justo antes del inicio de SC. La temperatura a la que se presenta este máximo corresponde a la temperatura de transición antiferromagnética como ha sido identificado mediante difracción de neutrones [2]. Además, el máximo corresponde al segundo inicio de SC, ya que el sistema recontraite nuevamente al estado superconductor a $T_{C2} = 3.3\text{ K}$.

En la muestra sometida al tratamiento térmico, el comportamiento de $\rho_{ab}(T)$ presenta

3.1 Compuestos Basados en Ni

algunas diferencias cuando se compara con la muestra anterior. A presión y temperatura ambiente, la resistividad es alrededor de 20% menor que la muestra sin recocer. El inicio de SC aparece en 9.2 K (1.8 K por arriba del correspondiente a la muestra sin recocer) y la T_c tiene ahora el valor de 8.2 K. El aspecto más interesante es que una vez que el compuesto entra al estado superconductor no retorna al estado normal con la disminución de la temperatura, por tanto, el efecto reentrante de la SC desaparece después del tratamiento térmico, por lo menos en medidas de resistividad eléctrica. La SC reentrante, inicialmente observada en muestras policristalinas (sin la aplicación de un campo) [3], dió origen a cierta discusión, ya que dependiendo de ciertos factores; tipo de muestra (monocristal o policristal), tratamiento térmico entre otros, podía o no presentarse en $\rho(T)$. En el caso de monocristales crecidos por flux, la reentrada no se presenta [4]. Se ha encontrado, sin embargo, que la aplicación de un campo magnético, de 50 Oe a lo largo del eje c y de 150 Oe a lo largo del eje a en este tipo de muestras, provoca su aparición [4]. Muestras policristalinas de $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ recocidas a 1100 °C no presentan reentrada en $\rho(T)$ [5], pero la sustitución de una pequeña cantidad de Ni por Co, el cual no introduce magnetismo (como se desprende de medidas de H_{c2} vs T), hace que ésta surja provocando un decrecimiento rápido de T_c [6]. De igual modo, en policristales recocidos, la reentrada se torna visible en medidas de resistividad eléctrica al aumentar el contenido de carbono por arriba de $x = 1.05$ [7]. Tominez *et al.* [7], en su estudio de policristales recocidos de $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, encontró que las medidas de resistividad son menos sensibles a la reentrada que las medidas magnéticas, y que, aún cuando la reentrada no se percibe en medidas de resistividad, es ligeramente visible en las medidas de magnetización. Esto sugiere que la disminución de defectos por el recocido afecta también a los centros de anclaje, necesarios para la formación de dominios ferromagnéticos, los cuales están vinculados al ordenamiento helicoidal que causa que el estado superconductor retorne al estado normal. Sobre este problema, Durán [11] ha sostenido que la causa del rompimiento del estado superconductor, en muestras policristalinas o monocristalinas sin tratamiento térmico, descansa sobre el grado de homogenización y relajación de esfuerzos atrapados en la estructura durante la preparación del material. Tal conclusión se basa en el hecho de que las muestras sin recocer son enfriadas abruptamente favoreciendo que se formen fuera del equilibrio. Los esfuerzos atrapados provocan la formación de dominios ferromagnéticos los cuales dan origen al rompimiento de pares de Cooper y, como consecuencia, el retorno al estado normal. De acuerdo con esto, el recocido disminuye los centros de anclaje de dominios ferromagnéticos.

En nuestra muestra monocristalina de $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ sin recocer, que a presión atmosférica presenta reentrada, la razón de resistencia residual (RRR) definida como el cociente entre la resistividad a temperatura ambiente y la resistividad residual (debida a defectos), tiene un valor de 5. La magnitud de este cociente es un indicador de la pureza o del grado de perfección de la estructura de un material; entre más grande sea, mejor será la calidad de la muestra [12]. Su valor es generalmente bajo en materiales que no han sido recocidos. De este modo, para muestras policristalinas recocidas de $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ se ha reportado una RRR de 7.5 [13]. Este valor es mayor que el encontrado en nuestros monocristales sin recocer.

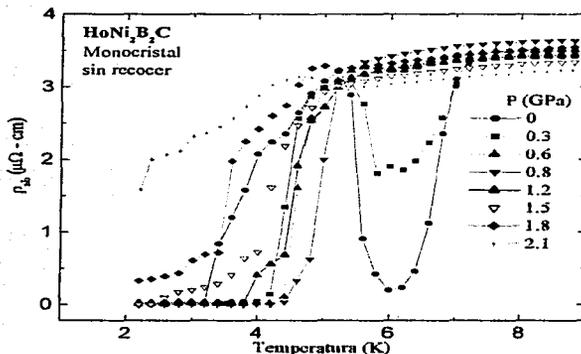


Figura 3.2: Comportamiento a altas presiones y bajas temperaturas de la resistividad eléctrica del compuesto $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ sin recocer.

Sin embargo, cuando nuestras muestras fueron sometidas a tratamiento térmico, la RRR aumentó a un valor de 14.7 y la reentrada desapareció. De acuerdo con Durán [11], esto puede explicarse considerando la morfología y métodos de preparación de las muestras. Es conocido que todo monocristal, excepto aquellos crecidos de manera cuasiestática, contienen una cantidad apreciable de dislocaciones. Éstas, a su vez, poseen un campo de esfuerzos asociado debido a que cada dislocación distorsiona el espacio que la rodea. En el caso de las muestras de $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ policristalinas reportadas en la literatura, éstas son preparadas mediante fundición por arco, por lo cual adquieren una gran cantidad de defectos reticulares [7].

De forma diferente, los monocristales crecidos por flux se forman en el equilibrio (condiciones cuasiestáticas) y por tanto la cantidad de defectos y esfuerzos en la estructura es menor. Los monocristales empleados en este trabajo han sido sintetizados empleando el método de crisol frío, donde el crecimiento se realiza en condiciones fuera del equilibrio (enfriamiento rápido). De esta manera, los cristales crecen con una cantidad de defectos mayor que en el caso de los cristales crecidos por flux, lo cual explica el valor bajo de la RRR (5) en los monocristales sin recocer. El efecto del recocido en los monocristales crecidos por el método del crisol frío, además de disminuir las impurezas y defectos, relaja

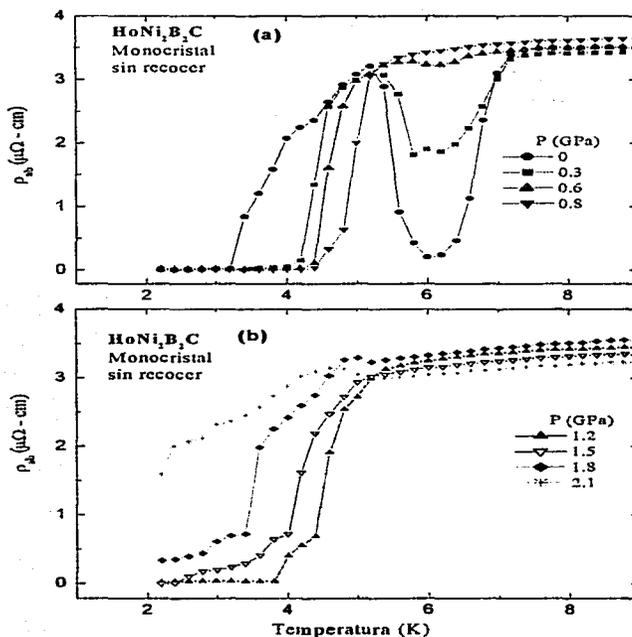


Figura 3.3: (a) Comportamiento reentrante del $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (sin recocer) hasta una presión de 0.8 GPa. Nótese la gradual desaparición del mínimo local, y el incremento de la temperatura de superconducción. (b) $\rho_{ab}(T)$ a bajas temperaturas del monocristal anterior en el intervalo de presión 1.2 - 2.1 GPa. Obsérvese la disminución de la temperatura de superconducción.

TRIPS CON
FUELA DE ORIGEN

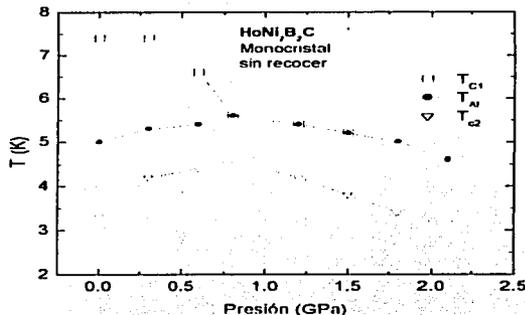


Figura 3.4: Comportamiento bajo presión de las temperaturas T_{c1} , T_{c2} y T_{c3} que corresponden a las transiciones en $\rho(T)$ del $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ sin recocer.

también los esfuerzos internos atrapados durante el enfriamiento rápido disminuyendo las zonas de atrapamiento de momentos magnéticos. De esta manera, el ordenamiento helicoidal (ferromagnético) incommensurado (figs. 1.12 y 1.13), el cual aparece en el eje c en detrimento de la SC, se ve afectado disminuyendo su intensidad aunque no del todo. El ordenamiento helicoidal está presente, como lo demuestran las medidas magnéticas, pero ahora por su decrecida intensidad es sobrepasado por el ordenamiento antiferromagnético commensurado y no es revelado mediante medidas de resistividad. Analicemos esto desde el punto de vista del efecto que ejerce la presión sobre este comportamiento.

En la figura 3.2 se muestra el comportamiento de $\rho_{ab}(T)$ a bajas temperaturas de $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ sin recocer cuando es sometido a diferentes presiones. Para mayor claridad, las curvas $\rho_{ab}(T, P)$ para los cuatro primeros valores de presión se muestran en la figura 3.3a). El comportamiento de $\rho_{ab}(T)$ a presión ambiente ya ha sido descrito. A una presión de 0.3 GPa el sistema nuevamente intenta entrar al estado superconductor, pero ahora este intento es frustrado más efectivamente que a presión ambiente. El mínimo sufre una disminución en su profundidad manteniendo aún su posición en el eje de las temperaturas.

La disminución de la resistividad en la primera transición es aproximadamente del 50% del valor en el estado normal justo antes del inicio de la SC. El inicio de esta primera transición se muestra a la misma temperatura ($T_{c1} = 7.4$ K) que aquel a presión ambiente.

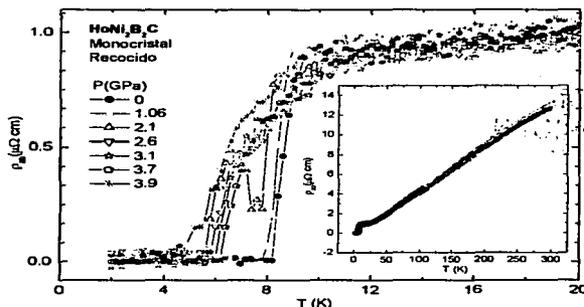


Figura 3.5: $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ recocido. Variación de $\rho(T)$ a bajas temperaturas y diferentes presiones hasta 3.9 GPa. El recuadro muestra el comportamiento de $\rho(T)$ desde temperatura ambiente hasta 2 K.

De manera diferente, la temperatura T_{AF} correspondiente al máximo, experimenta un ligero incremento (de 5 a 5.3K), aunque el valor de la resistividad en tal máximo se mantiene sin variación. Después de que el sistema ingresa al estado normal, éste reentra al estado superconductor a una temperatura de $T_{C2} = 4.2$ K, un Kelvin por arriba de la transición anterior. Cuando la presión alcanza el valor de 0.6 GPa, el sistema experimenta cambios más notables en sus transiciones (Fig. 3.3a). El mínimo aún puede observarse pero su profundidad es ya muy pequeña. La primera señal, correspondiente al estado superconductor, se muestra a 6.6 K y nuevamente es frustrado. La temperatura correspondiente al máximo se desplaza de 5 a 5.4 K y la temperatura de transición superconductor T_{C2} se eleva por 0.2 K alcanzando el valor de 4.4 K. Bajo 0.8 GPa se observa un aspecto interesante: la desaparición completa de la reentrada en $\rho(T)$. El resultado es que el máximo y el mínimo ya no se observan y la señal correspondiente a la transición antiferromagnética se ha trasladado con la primera transición superconductor. T_{C1} y T_{AF} adquieren entonces el valor 5.6 K y la temperatura de superconducción T_{C2} se incrementa en 0.2 K alcanzando el valor 4.6 K. Cuando la muestra se somete a las presiones 1.2 y 1.5 GPa, el efecto reentrante sigue sin manifestarse en $\rho(T)$ (Fig. 3.3b). La magnitud de la temperatura T_{C1} decrece tomando los valores de 5.4 K y 5.2 K en 1.2 GPa y 1.5 GPa, respectivamente. La T_{C2} también disminuye tomando los valores 4.2 K para 1.2 GPa y 3.8 K para 1.5 GPa.

TEXIS CON
FALLA DE ORIGEN

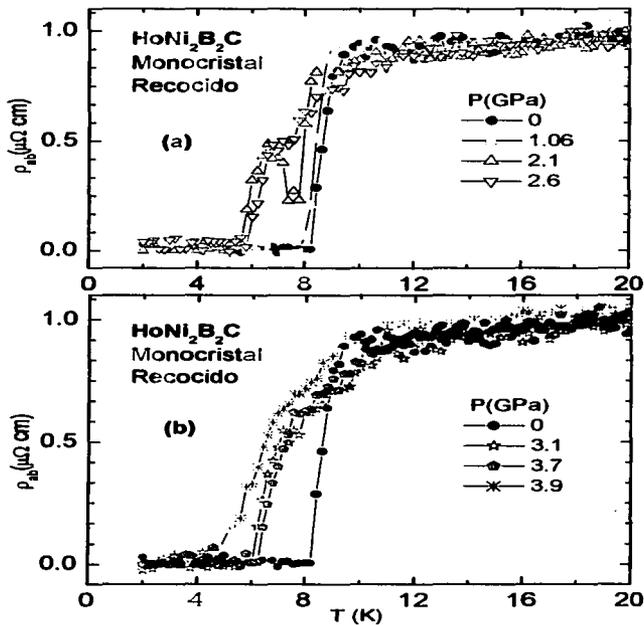
Un incremento hasta 1.8 GPa, en la presión aplicada, provoca el surgimiento de un pequeño máximo a 5 K como se observa en la figura 3.3b). A esta presión no existe un onset (T_{C1}) definido que identifique un primer intento del sistema para entrar al estado superconductor. Aunque el cero de resistividad no se alcanza cuando se mide hasta 2 K, el valor de T_{C2} correspondiente al 90% de la transición es de 3.4 K. A una presión de 1.2 GPa encontramos que el máximo que apareció a 1.8 GPa se recorre en temperatura a 4.6 K. Después de este máximo inicia una transición muy amplia en temperatura logrando una disminución en $\rho(T)$ aproximadamente de 50% a 2 K.

La variación de las temperaturas T_{C1} , T_{AF} y T_{C2} que localizan las transiciones en $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ sin recorrer puede verse gráficamente en la figura 3.4. La característica principal es que, mientras T_{C1} y T_{AF} tienden a encontrarse, T_{C2} incrementa alcanzando un máximo a 0.8 GPa donde T_{C1} y T_{AF} se traslapan. Después de este traslape, T_{C2} comienza a decrecer.

En el caso del $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ recorrido, los efectos que ejerce la presión sobre $\rho(T)$ a bajas temperaturas es totalmente diferente (véase Fig. 3.5). En el recuadro puede verse que la presión no afecta la variación lineal de $\rho(T)$ en el intervalo de altas temperaturas. A diferencia de lo que sucede en la muestra sin recorrer, la curva de resistividad a presión ambiente no muestra un comportamiento recrante. Para una mayor claridad, en la figura 3.6a) se muestran las tres primeras curvas $\rho(T)$ de la figura 3.5. Al incrementar la presión desde ambiente hasta alrededor de 1 GPa, el único onset de SC disminuye de 9.2 K a 9 K. De igual manera, la T_C (medida al 90% de la transición), experimenta una disminución de 0.2 K pasando de 8.2 K a 8 K. El ancho de la transición superconductor es igual que aquel a presión ambiente, de 1 K.

Bajo 2.1 GPa sucede algo interesante; después que la SC inicia en 8.4 K (0.6 K por debajo del inicio anterior), la curva $\rho(T)$ comienza a disminuir en un intento del sistema por entrar al estado de superconducción. Tal disminución continúa hasta 7.8 K, temperatura en la que ha decrecido un 80% de su valor en el estado normal. Sin embargo, al continuar el enfriamiento por debajo de 7.8 K, el estado superconductor es frustrado y $\rho(T)$ comienza a incrementarse hasta alcanzar un máximo a 6.6 K en donde su valor es aproximadamente el 50% de su valor en el estado normal. Como puede verse en la figura 3.6a), el retorno al estado normal no es tan pronunciado como en el caso del $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ sin recorrer. Finalmente, el compuesto reentra al estado superconductor a $T_C = 5.6$ K. El efecto recrante, en este caso, parece que sólo emerge a presiones menores que 2.1 GPa y mayores que 1 GPa. Esto concuerda cualitativamente con los resultados reportados por Uwatoko *et al.* [8], quien observó un comportamiento recrante a 1.1 GPa en muestras monocristalinas que, a presión atmosférica, no lo muestran.

Al someter la muestra a 2.6 GPa la transición superconductor se torna más amplia, muestra una transición SC alrededor de 10 K, completándose un 90% en $T_C = 5.8$ K (0.2 K por arriba de la T_C anterior). Alrededor de 7.6 K, la $\rho(T)$ muestra una pequeña meseta antes de continuar decreciendo, la cual indica la presencia de una señal débil que intenta romper la SC. A una presión de 3.1 GPa se observa un onset a una temperatura similar



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura 3.6: (a) Comportamiento de $\rho(T)$ en las cuatro primeros valores de presión del compuesto HoNi₂B₂C recocido mostrado en la figura 4.5. (b) En esta figura se ha graficado $\rho(T)$ para las restantes valores de presión de la figura 4.5 y la curva a presión ambiente para comparación.

a la del onset anterior. La pequeña meseta vuelve aparecer, esta vez a 7.8 K (0.2 K por arriba de la anterior a 2.6 GPa), con un incremento de T_C de 0.2 K logrando, por tanto, el valor $T_C = 6$ K. A una presión de 3.7 GPa se destaca la desaparición de la meseta, un inicio de SC a la misma temperatura que el anterior y un aumento de T_C la cual adquiere el valor de 6.3 K. La aplicación de 3.9 GPa ensancha más la transición superconductora disminuyendo T_C desde 6.3 K hasta 5.4 K. Este cambio en T_C parece estar vinculado con la desaparición de la meseta a 3.7 GPa.

Hemos visto que en monocristales de $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ sin tratamiento térmico, la presión inicialmente provoca que el mínimo en $\rho(T')$, observado a presión ambiente, desaparezca gradualmente dando origen a un incremento de T_{AF} y T_{C2} . Cuando el mínimo desaparece completamente bajo 0.8 GPa, se inicia un proceso de decrecimiento de T_{AF} y T_{C2} . Considerando estos cambios en T_{AF} y T_{C2} bajo presión se puede decir que existe una correlación entre la SC y el ordenamiento antiferromagnético en este compuesto. Al estar bajo presión, el compuesto intenta entrar al estado de superconducción pero es frustrado mucho más efectivamente que a presión atmosférica. Dado que en el compuesto aumentan los esfuerzos bajo presión, esto puede estar favoreciendo una componente ferromagnética de los dominios magnéticos como se ha visto en otros sistemas [9]. Sin el efecto de estos dominios, la temperatura para la primera transición superconductora sería alta, sin alguna frustración (como se observa en los compuestos recorridos medidos a presiones pequeñas); sin embargo, a pesar de la frustración debida a los dominios, el compuesto reentra al estado de SC aunque a una temperatura más baja. Bajo presión el $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ sin recocer tiene una T_{C2} mayor que a presión ambiente. De acuerdo con la Fig. 3.4 vemos que la temperatura del máximo T_{AF} se incrementa con la presión. Esto implica que la presión, al menos inicialmente para valores pequeños, provoca que el antiferromagnetismo se presente a más altas temperaturas (algo que tendría que demostrarse mediante estudios con neutrones por ejemplo), siendo favorable para el estado superconductor.

En el caso del $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ recocido, creemos que los centros de anclaje (esfuerzos atrapados) de los dominios disminuyen por el tratamiento térmico. De este modo, el estado superconductor no tiene perturbaciones ferromagnéticas apreciables a presión ambiente. En esta caso, la SC se desarrolla con una ordenamiento antiferromagnético, como ha sido observado en policristales recorridos mediante estudios con neutrones [10]. Sin embargo, mediante la aplicación de presión el compuesto es sometido a un estado de esfuerzos favoreciendo el anclaje de dominios magnéticos y dando origen a una componente ferromagnética que rompe la SC. A más bajas temperaturas, el sistema reentra al estado de SC con una cierta temperatura de transición, formándose un máximo donde, muy posiblemente, hay un transición AF. La temperatura de transición superconductora incrementa bajo más presión (ver el valor de esta temperatura, T_{C2} , para 2.1 y 2.6 GPa en la Fig. 3.6), pero también lo hace la temperatura que localiza al máximo (ordenamiento antiferromagnético). Si el compuesto adopta una transición AF estimulada por presión cuya temperatura de transición incrementa también con la presión (presiones pequeñas), esto estaría favoreciendo al estado SC; es decir, T_{C2} incrementa.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

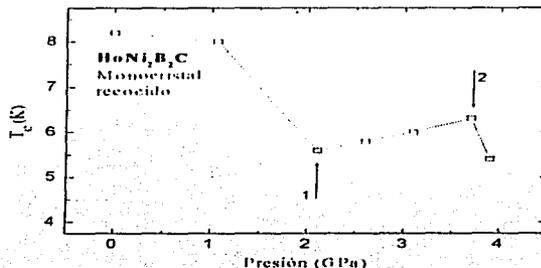


Figura 3.7: T_c como función de la presión para el $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ recocido. La flecha (1) indica la presión en la que surge el efecto reentrante. La flecha (2) señala la presión en la que desaparece completamente en $\rho(T)$ la reentrancia anterior.

Posteriormente, en ambos compuestos con y sin tratamiento térmico, el incremento de la presión disminuye la temperatura de transición superconductora. De acuerdo con la Fig. 3.3 y 3.4 para el compuesto sin recocer, bajo presiones de 1.8 y 2.1 GPa existe todavía un máximo a una temperatura (muy posiblemente T_{AF}) que decrece con estas presiones. Todo parece señalar que bajo estas presiones existe un ordenamiento AF, cuya T_{AF} disminuye con la presión, siendo esto desfavorable para la SC. En $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ recocido, la T_c continúa incrementando hasta una presión de 3.7 GPa, después de la cual decrece. En este caso no es posible identificar un máximo en $\rho(T)$ al que se le puede asociar una transición AF. Sin embargo, de manera similar a lo que podía estar pasando en $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ sin recocer, la presión puede estar ejerciendo el mismo efecto en el magnetismo y la SC del $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ recocido.

Hemos visto que, el hecho de que el sistema retorne al estado normal, está vinculado con un ordenamiento helicoidal incommensurado ferromagnético (favorecido por el anclaje de dominios), el cual se desarrolla alrededor de 9 K a lo largo del eje c [2, 14]. De acuerdo con estudios de neutrones [2], mientras el orden helicoidal crece en intensidad, también lo hace un orden antiferromagnético. A más bajas temperaturas, el sistema reentra al estado superconductor debido a que la intensidad del magnetismo helicoidal incommensurado disminuye dando lugar a un ordenamiento antiferromagnético commensurado. Con esto último disminuyen las perturbaciones o fluctuaciones de índole ferromagnética favoreciendo al estado superconductor.

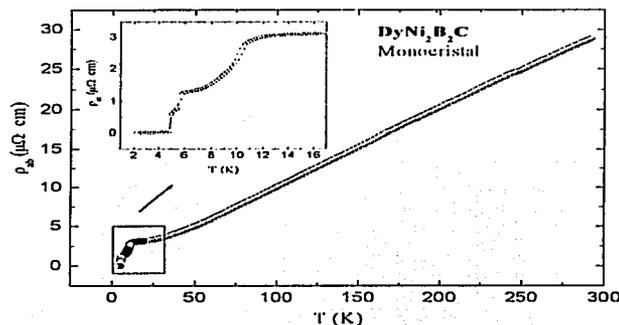


Figura 3.8: Variación de $\rho(T)$ a presión ambiente desde 300 K - 2K para el sistema $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$. El recuadro muestra el comportamiento a bajas temperaturas. El primer onset a 10.8 K corresponde a una transición antiferromagnética, mientras que el segundo a $T = 5.8$ K corresponde a la transición superconductora.

La evolución del ordenamiento magnético hacia un estado antiferromagnético conmensurado es entonces necesaria para el desarrollo de la SC en este compuesto [15]. La presión estimula al ferromagnetismo helicoidal el cual frustra el primer intento del sistema por entrar al estado de SC. Lo anterior concuerda con el hecho de que la aplicación de un campo magnético, ya sea paralelo al eje c o al eje a (eje de fácil magnetización) en $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ sin reentrada a presión ambiente, hace que el compuesto retorne al estado normal [15]. En ambos casos, el campo estimula una componente ferromagnética de los momentos en la dirección del mismo, afectando la SC; sin embargo, a más bajas temperaturas, el sistema reentra nuevamente al estado superconductor.

3.1.2 DyNi₂B₂C

El estudio del efecto de la presión sobre este compuesto ha sido hecho únicamente en muestras monocristalinas recocidas a 1100 °C durante 5 días. Los monocristales crecidos por el método del crisol frío sin un tratamiento térmico, aunque sí presentan la transición AF (con una T_N que no es afectada por el recocido), no presentan SC a presión ambiente [11] por lo cual no forman parte de estos estudios.

El comportamiento de $\rho(T)$ bajo presión ambiente se muestra en la figura 3.8. Su

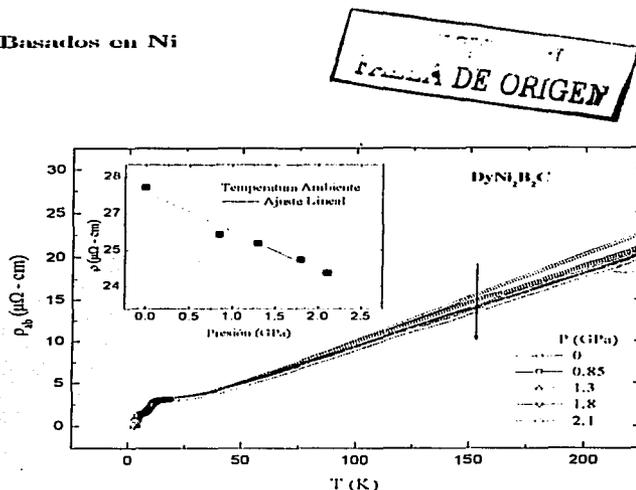


Figura 3.9: Comportamiento de la resistividad eléctrica como función de la temperatura y la presión del $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$. La flecha indica aumento de presión. El recuadro muestra la variación de $\rho(T)$ a temperatura ambiente.

valor a temperatura ambiente es de aproximadamente $28.7 \mu\Omega - \text{cm}$. Como función de la temperatura, la curva $\rho(T)$ sigue un comportamiento lineal desde 300 K hasta 50 K con una velocidad de $0.1 \mu\Omega - \text{cm}/\text{K}$. Alrededor de 10.8 K la magnitud de la resistividad comienza a decrecer mucho más rápido que la variación lineal. Cho *et al.*, [16] inicialmente asoció esta transición con un ordenamiento de tipo antiferromagnético. Estudios posteriores de difracción de neutrones en muestras policristalinas revelaron que este sistema se ordena antiferromagnéticamente a $T_N = 10.6 \text{ K}$ [2]. A temperaturas menores que T_N , la estructura magnética es similar a aquella de los compuestos $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ y $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (ver Fig. 1.11). Como hemos visto, en esta estructura los momentos magnéticos de Dy se alinean ferromagnéticamente en cada una de las capas de Dy-C, paralelamente a la dirección [110]. Después del ordenamiento magnético, la SC inicia en 5.8 K y el cero de resistividad se alcanza en 4.7 K (ver recuadro de la Fig. 3.8). Hemos dicho ya, que este compuesto es único dentro de la familia $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ por poseer una $T_N > T_C$. Resulta interesante entonces, investigar si las dos transiciones de este sistema están correlacionadas. Veremos que la presión es útil en este caso.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

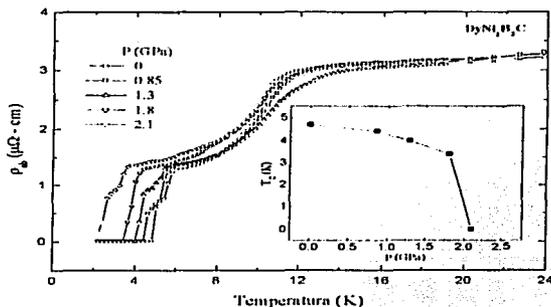


Figura 3.10: Una ampliación del comportamiento de $\rho(T)$ a bajas temperaturas en $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ a diferentes presiones. El recuadro muestra la variación de T_C como función de la presión, la cual es casi lineal desde 0 a 1.8 GPa.

En la figura 3.9 se presenta el comportamiento que adquiere $\rho(T)$ del $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ bajo diferentes valores de presión. A 0.85 GPa, su comportamiento continúa mostrando linealidad desde temperatura ambiente hasta 50 K, esta vez, con una velocidad $d\rho(T)/dT = 0.09 \mu\Omega\text{-cm}/\text{K}$. A temperatura ambiente su valor disminuye alrededor de 7% con respecto a su valor a presión atmosférica. Un aspecto interesante, que será discutido más adelante, es el hecho de que a bajas temperaturas, la temperatura a la que inicia el ordenamiento antiferromagnético no es modificada. De manera diferente, la T_C experimenta una disminución apreciable de 4.7 a 4.1 K (ver Fig. 3.10). Al incrementar la presión a 1.3 GPa, la resistividad a temperatura ambiente continúa disminuyendo, alcanzando casi un 8% con respecto al valor a presión ambiente. Por otro lado, la temperatura crítica disminuye de 4.4 a 4 K y, aunque la curvatura correspondiente al orden AF es ligeramente modificada, la T_N no varía apreciablemente. Bajo 1.8 GPa la resistividad a 300 K experimenta una disminución (de 10.6%). Como puede verse en la figura 3.10, una presión de 1.8 GPa no es suficiente para modificar de manera visible la curvatura correspondiente al ordenamiento AF, sin embargo, la temperatura de superconducción decrece y adquiere el valor de 3.6 K (1.3 K por debajo de la T_C a presión atmosférica).

En el recuadro de la Fig. 3.10 se ha graficado la evolución de T_C como función de la presión. Considerando un ajuste lineal desde presión ambiente hasta 1.8 GPa, el resultado es que T_C decrece con una razón de $dT_C/dP = -0.7 \text{ K/GPa}$. En la figura 3.11 se muestran

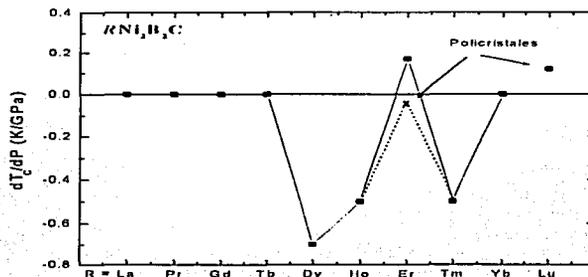


Figura 3.11: Variación del coeficiente dT_c/dP para los elementos superconductores de la serie RNi_2B_2C . Un valor dT_c/dP igual a cero se le ha asignado a los compuestos que no son superconductores. Los valores corresponden a muestras monocristalinas, excepto $R = Lu$. (Refs. $R = Y, Er$ [17], Ho [8], Tm [18], Lu [19]).

los valores de dT_c/dP para todos los superconductores de la serie RNi_2B_2C reportados en la literatura [17, 8, 18, 19]. De acuerdo con esta figura, la magnitud del coeficiente anterior es mayor para el compuesto $DyNi_2B_2C$. Hemos notado, sin embargo, que la mayor magnitud de dT_c/dP ha sido encontrada en un compuesto sin níquel, a saber en YPd_2B_2C ($dT_c/dP = -0.9$ K/GPa) [20]. Es interesante señalar, que casi todos los elementos superconductores de la serie RNi_2B_2C poseen un coeficiente dT_c/dP negativo cuando se tienen en forma monocristalina (excepto $R = Er, Lu$) y se involucran únicamente tierras raras. Aunque el compuesto $ErNi_2B_2C$ en forma monocristalina presenta un coeficiente positivo, se ha encontrado un dT_c/dP negativo cuando se tiene en forma policristalina (-0.082 K/GPa [19]). En el caso del $LuNi_2B_2C$, para el que sólo se han reportado estudios de alta presión en muestras policristalinas [19, 21], se ha encontrado que conforme se aumenta la presión dT_c/dP pasa a través de un máximo alrededor de 0.5 GPa, iniciando con un valor positivo y terminando con uno negativo[21]. Al aplicar una presión de 2.1 GPa el compuesto reveló una variación lineal en el comportamiento de $\rho(T)$ a temperatura ambiente, con una pendiente de $-1.59 \mu\Omega - cm/GPa$. Esta variación lineal indica la ausencia de alguna transición estructural. El efecto de 2.1 GPa sobre el valor de la resistividad a temperatura ambiente es reducirla por cerca de 12.5 %. Uno de los aspectos interesantes que se ha venido señalando es que la T_N no cambia significativamente bajo presión, de tal modo que.

bajo 2.1 GPa, continúa mostrándose a la misma temperatura. No sucede así en el caso de la T_C , cuya variación lineal es afectada a presiones mayores que 1.8 GPa (ver recuadro de la Fig. 3.10). Aunque bajo la presión máxima aplicada, la transición superconductora no se completó, el valor de la T_C es muy cercano a 2 K. Esto sugiere que la T_C adquiere un comportamiento cuadrático por arriba de 1.8 GPa en vez de uno lineal. Una variación cuadrática también ha sido observada en monocristales de $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ y $\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Tal comportamiento cuadrático se asocia con una variación de la posición del Nivel de Fermi en la $N(E_F)$ [17]. De acuerdo con la figura 1.6, el nivel de Fermi en los compuestos anteriores se localiza muy cercano a un pico en la densidad de estados por el lado de las bajas energías. Dado que la presión puede incrementar la densidad de carga es posible que E_F se recorra hacia las altas energías pasando, en su recorrido, a través del pico en la $N(E)$. De esta manera la presión hace que $N(E_F)$ y T_C pasen a través de un pico. Este tipo de hechos, donde el coeficiente dT_C/dP cambia de positivo a negativo, se ha visto también en las fases de Chevrel CuMo_3S_4 , $\text{Pb}_{0.92}\text{Mo}_6\text{S}_{7.5}$ y ZnMo_5S_6 [21], donde el cambio tiene su origen en una transformación de la red. Esto es descartado en el caso de los borocarburos con $R = \text{Y}$, Ho , Er , Tm y Dy , ya que no hay evidencia de alguna transición, por lo menos en el comportamiento de $\rho(T)$ a temperatura ambiente [22].

Hemos visto que la presión afecta de forma distinta a las transiciones magnética y superconductora en $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$; mientras T_C decrece, T_N parece mantenerse independiente de la presión aplicada, cualitativamente similar a lo que sucede en el compuesto $\text{Tm}_2\text{Fe}_3\text{Si}_6$ [23]. Estos resultados sugieren que el ordenamiento AF en $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ es más estable que en $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, ya que una presión de 2.1 GPa no es suficiente para alterar T_{AF} en $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Al final de este capítulo se discutirán más aspectos de este mismo compuesto, se hará un análisis desde el punto de vista de la interacción que da origen a los ordenamientos magnéticos en la serie $RT_2\text{B}_2\text{C}$ y su variación con la presión en $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ y $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Presentamos a continuación los efectos de la presión en $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

3.1.3 $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$

Los compuestos basados en Pr han sido, casi siempre, objeto de intensa polémica por sus propiedades electrónicas exóticas. Los borocarburos intermetálicos cuaternarios que lo contienen en su estequiometría no son la excepción. En varios de los sistemas $\text{PrT}_2\text{B}_2\text{C}$ se han encontrado comportamientos anómalos en sus propiedades electrónicas. Así por ejemplo, $\text{PrCo}_2\text{B}_2\text{C}$ y $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ no son superconductores [24, 25] arriba de 0.3 K, mientras que el compuesto $\text{PrPt}_2\text{B}_2\text{C}$ sí lo es, con una T_C de 6 K a pesar de la presencia del ión magnético Pr [26, 27]. El $\text{PrPt}_2\text{B}_2\text{C}$ no presenta ordenamientos magnéticos a bajas temperaturas, un hecho que se ha asociado a un desdoblamiento del estado base singlete del Pr^{3+} por efectos de campo cristalino [27]. En contraste, los sistemas $\text{PrCo}_2\text{B}_2\text{C}$ y $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ desarrollan ordenamientos magnéticos a bajas temperaturas. Es interesante señalar también, que en el estado base, el $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ posee una estructura magnética similar a la que muestran los sistemas $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ y $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, sin embargo, sus propiedades magnéticas son completamente distintas.

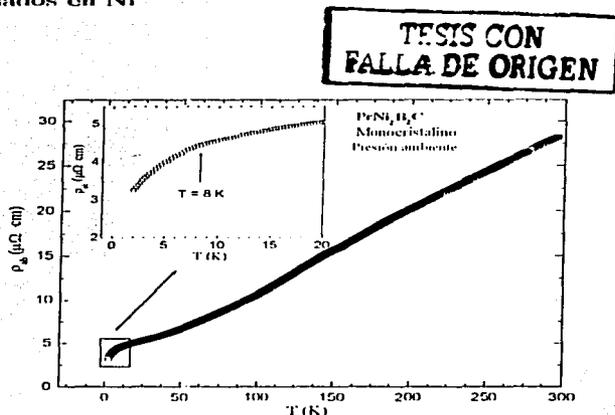


Figura 3.12: Variación de la resistividad como función de la temperatura del compuesto no superconductor $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ a presión atmosférica. El recuadro muestra una ampliación del comportamiento a bajas temperaturas donde es comparado con una variación lineal.

Al hacer un análisis de la influencia de la distancia Ni-Ni y el factor de Gennes sobre T_C en los superconductores de la familia $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$, se ha llegado a la conclusión de que el $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ debería tener una $T_C \approx 4 \text{ K}$ [28]. Por otra parte, el momento magnético efectivo del ión Pr^{3+} ($3.58 \mu_B$) es más pequeño que el de Dy^{3+} ($10.63 \mu_B$). Bajo esta consideración, se esperaría que la interacción entre espines magnéticos de las tierras raras fuese más pequeña en $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ que en $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Esto implicaría que el primer compuesto es más favorable para la emergencia del estado superconductor que el segundo. Sin embargo, como los experimentos lo demuestran, el $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ no superconduce aún bajo presiones relativamente altas.

En la figura 3.12 se observa el comportamiento de $\rho_{ab}(T)$ que caracteriza al $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ a presión atmosférica. A temperatura ambiente la resistividad es de $27.7 \mu\Omega - \text{cm}$, un valor ligeramente por debajo del de $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Esto puede reflejar el hecho de que, desde el punto de vista de la magnitud de los momentos magnéticos, el $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ es menos dispersivo que el $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [2]. Desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 100 K, la curva $\rho_{ab}(T)$ del $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ presenta una variación lineal con una velocidad de $d\rho(T)/dT = 0.09 \mu\Omega - \text{cm}/\text{K}$, la cual es igual en magnitud a la del $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Para temperaturas menores que 100 K, la curva $\rho(T)$ adquiere un comportamiento monótono decreciente

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

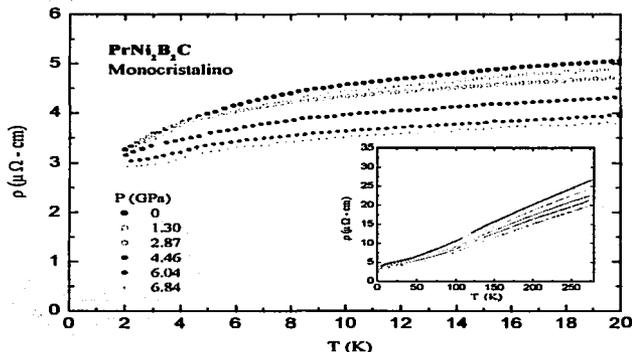


Figura 3.13: Comportamiento a bajas temperaturas de $\rho_{ab}(T, P)$ del $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ hasta 5.3 GPa. Recuadro: Comportamiento de $\rho_{ab}(T, P)$ desde 2 K hasta temperatura ambiente.

no lineal. Muy probablemente, este cambio de $\rho(T)$ se deba a una competencia entre diferentes mecanismos de dispersión, principalmente fonónicos y magnéticos. Conforme continúa disminuyendo la temperatura observamos una anomalía alrededor de 8 K (Para ver esto, hicimos un filtrado suavizado de los datos y luego tomamos la derivada). En este punto, la $\rho(T)$ experimenta un cambio en su curvatura mostrando un decrecimiento más rápido que en temperaturas altas. Tal como se muestra en el recuadro de la figura 3.12, esta disminución suave se extiende desde 8 hasta 2 K, la temperatura más baja alcanzada durante el enfriamiento. Mediante difracción de neutrones en policristales de $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ se ha comprobado la existencia de un ordenamiento antiferromagnético a 4 K [2]. Recientemente, estudios de susceptibilidad magnética [11] han revelado la existencia de una transición alrededor de 15 K, cuya naturaleza ha sido asociada a un ordenamiento de tipo ferrimagnético. Sin embargo, no se han reportado estudios de difracción de neutrones que verifiquen esta transición a 15 K. Señalamos además, que las medidas de resistividad no son sensibles a esta transición electrónica.

La anomalía que se observa en $\rho(T)$ desde 8 hasta 2 K es característica de sistemas que contienen momentos magnéticos de tierras raras (un metal normal no presenta este tipo de comportamiento). La causa de su surgimiento es una disminución del desorden de

3.1 Compuestos Basados en Ni

espines magnéticos, lo que a su vez conduce a una disminución de la dispersión electrónica. Desde el punto de vista energético, a 8 K, se favorece en el compuesto una interacción de intercambio indirecta (RIKKY) entre los momentos magnéticos de las tierras raras, la cual es mediada por electrones de conducción. El compuesto comienza a explorar la posibilidad de un estado magnético de mínima energía acoplando los momentos magnéticos de los iones lantánidos. El resultado final es una transición hacia un ordenamiento magnético alrededor de 4 K, que en el caso del $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$, es de tipo antiferromagnético. El efecto que la presión puede causar sobre la interacción de intercambio, resulta entonces interesante si consideramos cómo puede ésta afectar al magnetismo. Al final abordaremos este aspecto.

En la figura 3.13 se ha graficado $\rho(T, P)$ del $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ hasta 5.3 GPa. El comportamiento general observado a presión ambiente se mantiene, es decir, una variación lineal desde temperatura ambiente hasta 100 K después del cual muestra un cambio en la curvatura. De acuerdo con el recuadro de la figura anterior, la presión disminuye la magnitud de la caída resistiva que se presenta a bajas temperaturas, sin afectar apreciablemente la temperatura a la cual inicia. Por otra parte y de acuerdo con la Fig. 3.14, la resistividad en función de la presión a temperatura ambiente sigue un comportamiento monótono decreciente de orden cuadrático, con un coeficiente $A = 0.18 \mu\Omega - \text{cm}/\text{K}^2$. Una variación suave en la $\rho_{\text{ab}}(P)$ de un material, sin cambios bruscos en su comportamiento, indica una ausencia de transiciones estructurales bajo presión. Aunque la resistividad a temperatura ambiente disminuye un 26% bajo 5.3 GPa, no se presenta ninguna anomalía en la curva $\rho_{\text{ab}}(P)$, sin embargo, disminuye más lentamente para presiones mayores que 5 GPa tendiendo, al parecer, hacia un valor constante situado entre 18 y $19 \mu\Omega - \text{cm}$. Más adelante analizamos este compuesto a más altas presiones. A diferencia del $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$, cuya variación de $\rho_{\text{ab}}(P, T_{\text{inmb}})$ es lineal, los compuestos basados en Pr, ($\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ y $\text{PrCu}_2\text{B}_2\text{C}$) estudiados en este trabajo, muestran un comportamiento no lineal en $\rho_{\text{ab}}(P, T_{\text{inmb}})$ con una magnitud que disminuye más rápido para presiones pequeñas. Una variación no lineal (específicamente de tipo cuadrática) ha sido también observada en el compuesto no magnético $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, la cual se cree, proviene de ajustes topológicos en la estructura de bandas electrónicas [22].

3.1.4 Una Estimación de la interacción de intercambio en $(\text{Dy, Pr})\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$

La curva $\rho_{\text{ab}}(T)$ de estos dos compuestos, satisface la regla de Matthiessen. Es posible entonces determinar la componente de la resistividad total debida al desorden de espines $\rho_{\text{qu}}^{\text{dis}}$. Con estos datos podemos evaluar la magnitud de la interacción de intercambio involucrada en los ordenamientos magnéticos y analizar su correlación con la presencia y/o ausencia de la SC en ambos compuestos.

Las curvas $\rho_{\text{ab}}(T)$ en el plano a - b del $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ y $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ se pueden observar en las figs. 3.8 y 3.12. Para determinar la magnitud de $\rho_{\text{qu}}^{\text{dis}}$, de acuerdo con la Fig. 1.18, se extrae de la curva $\rho_{\text{ab}}(T)$ la parte correspondiente a la dispersión fonónica, $\rho_{\text{ph}}(T)$, y la resistividad residual, ρ_0 . Para ello, extrapolamos $\rho_{\text{ab}}(T)$ desde 8 K hasta el cero absoluto y restamos la parte residual. Si hacemos esto para ambos compuestos, considerando que hay

TON
FALLA DE ORIGEN

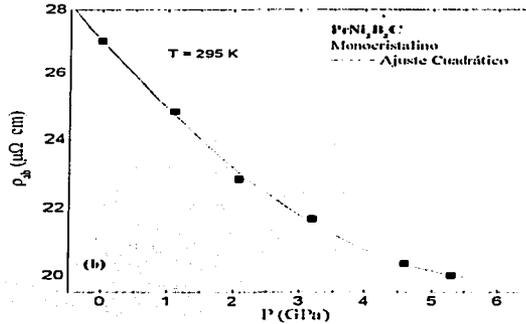


Figura 3.14: ρ_{xx} vs P a temperatura ambiente del $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ hasta 5.3 GPa. Nótese el comportamiento monótonico suave.

una desviación de la linealidad a temperaturas cercanas a aquellas de los ordenamientos magnéticos, se encuentran los siguientes valores de ρ_{sqpt} : para $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\rho_{sqpt} = 1.7 \mu\Omega - \text{cm}$ y para $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\rho_{sqpt} = 1.1 \mu\Omega - \text{cm}$. La magnitud de la interacción de intercambio se puede determinar entonces usando la ecuación 1.18 dada por

$$\rho_{sqpt} = \left(\frac{3\pi N}{\hbar c^2 v_F^2} \right) I_{ex}^2 (g-1)^2 J(J+1),$$

que puede expresarse como

$$\rho_{sqpt} = \left(\frac{3\pi N}{\hbar c^2 v_F^2} \right) I_{ex}^2 dC,$$

donde $dC = (g-1)^2 J(J+1)$ es conocido como factor de Gennes.

En la ecuación anterior, N es el número de átomos de tierras raras por volumen de la celda unidad, v_F la velocidad de Fermi, g el factor de Landé y J el momento angular total del ión R^{3+} en unidades de \hbar de acuerdo con las reglas de Hund. Para el cálculo de I_{ex} hemos supuesto que el valor de v_F es similar al calculado para $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (en la literatura no hay cálculos de v_F para $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$) cuyo magnitud ha sido estimada en $v_F = 3.6 \times 10^7$ cm/s [29]. Es posible que v_F no cambie apreciablemente en $(\text{Dy}, \text{Pr}, \text{Lu})\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$. Esto podría ser el caso, dado que para los elementos $(\text{Y}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm} \text{ y } \text{Lu})\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$, la $N(v_F)$ varía

de 4.3 a 4.02 estados/eV [30]. En el caso de los MNi_2B_2C más ligeros ($M = Pr, Nd, Sm$), $N(E_F)$ disminuye alrededor de 20 % debido a la presencia de un pequeño valle. Además, dado que no generamos transiciones de fase en los compuestos, se esperaría también que v_F y J no cambien apreciablemente con la presión aplicada.

El factor de Gennes en $DyNi_2B_2C$ y $PrNi_2B_2C$ se obtiene tomando en cuenta que las tierras raras, en ambos compuestos, trabajan con valencia +3. De acuerdo con la configuración electrónica de valencia para cada ión,

$$4f^9 5s^2 7^6 \text{ en Dy}^{+3}$$

$$4f^2 5s^2 7^6 \text{ en Pr}^{+3}$$

se tiene entonces que

$$J = |L + S| = |5 + 5/2| = 15/2 \text{ en Dy}^{+3}$$

$$J = |L - S| = |5 - 1| = 4 \text{ en Pr}^{+3}$$

Por tanto, el factor de Landé g es

$$g = 1.333 \text{ en Dy}^{+3}$$

$$g = 0.8 \text{ en Pr}^{+3}$$

con estos datos obtenemos

$$dC' = 7.07 \text{ en Dy}^{+3}$$

$$dC' = 0.8 \text{ en Pr}^{+3}$$

El número de átomos de tierras raras por celda unitaria (tetragonal centrada en el cuerpo) por volumen se calcula tomando en cuenta los parámetros de red de los dos compuestos. Para $DyNi_2B_2C$ son $a = b = 3.53 \text{ \AA}$, $c = 10.50 \text{ \AA}$ y para $PrNi_2B_2C$, $a = b = 3.70 \text{ \AA}$, $c = 9.99 \text{ \AA}$. Estos parámetros fueron calculados en nuestras muestras usando un difractómetro de cuatro círculos. Bajo estas consideraciones hemos determinado la variación en la magnitud de I_{cr} como función de la presión para los dos compuestos. El comportamiento de $I_{cr}(P)$ para $DyNi_2B_2C$ y $PrNi_2B_2C$ se puede ver en la Fig. 3.15. En estos dos compuestos la interacción de intercambio, entre los electrones de conducción y los iones R , provoca el ordenamiento antiferromagnético entre planos de tierras raras (a lo largo del eje c). Dado que el espaciamiento entre planos vecinos más cercanos a lo largo del eje c es mayor en $DyNi_2B_2C$ ($c/2 = 5.25 \text{ \AA}$) que en $PrNi_2B_2C$ ($c/2 = 4.99 \text{ \AA}$), cabe suponer que I_{cr} debería ser mayor en $PrNi_2B_2C$. Esto ha sido verificado en nuestros resultados, ya que a presión atmosférica, I_{cr} en $PrNi_2B_2C$ tiene un valor de 1.26 eV\AA^3 (9.2 meV) el cual es más grande comparado con 0.5 eV\AA^3 (3.8 meV) para el $DyNi_2B_2C$. Cabe mencionar, que estos resultados concuerdan cuantitativamente bien con aquellos reportados en la literatura para otros elementos de la misma familia MNi_2B_2C ; ($M = Ho, Er$) con valores de I_{cr} del orden de 0.7 y 0.6 eV\AA^3 , respectivamente. Cabe mencionar que para nuestro compuesto $HoNi_2B_2C$,

CON
 FALLA DE ORIGEN

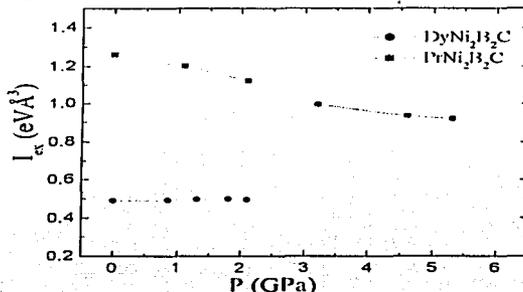


Figura 3.15: Magnitud de la interacción de intercambio I_{ex} como función de la presión para los compuestos $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ y $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ monocristalinos. Nota: En $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$, la máxima presión aplicada fue de 2.1 GPa.

hemos calculado el valor de I_{ex} tomando la disminución en resistividad que inicia a partir del máximo local en $\rho(T)$. Sin embargo, debido a la transición superconductora, presente bajo presión, no fue posible evaluar el término correspondiente a la resistividad residual, por lo cual el valor de $\Delta\rho_{\text{sgnt}}$ utilizado fue un valor aproximado (no se le restó ρ_0). El valor estimado a presión ambiente para este caso fue $I_{ex} = 0.8 \text{ eVÅ}^3$, el cual es comparable con el valor reportado. Cabe decir que el cálculo de I_{ex} a altas presiones no se realizó. La razón de esto fue la imposibilidad de identificar $\Delta\rho_{\text{sgnt}}$ a altas presiones.

De acuerdo con el procedimiento anterior, hemos determinado la variación de I_{ex} en función de la presión (ver Fig. 3.15). En el compuesto $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ encontramos que I_{ex} muestra una variación muy pequeña hasta 2.1 GPa, incrementándose a razón de $3 \times 10^{-3} \text{ eVÅ}^3/\text{GPa}$. Aquí, es interesante destacar que aún cuando el volumen de la celda unitaria decrece (c aumenta, $a = b$ disminuyen) al ir de $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ a $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$, la magnitud de I_{ex} parece no tener ninguna tendencia a disminuir o aumentar. Lo anterior permite pensar que la pequeña variación de I_{ex} con la presión en $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ es perfectamente razonable. Por otro lado, el hecho de que T_N y I_{ex} no fueron alterados sustancialmente bajo presión, sugiere la existencia de una correlación entre ambos. Esto último concuerda con la idea de que en este compuesto, T_N está determinada principalmente por el acoplamiento entre capas (interlayer coupling) de tipo RKKY, tal como lo ha señalado M. Massaluni *et al.*, [31]. Otra conclusión que se desprende de los resultados es que el decrecimiento de

T_C con la presión parece no estar vinculada con la interacción de intercambio electrónica. Contrario a lo que sucede en $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$, la curva para $I_{cr}(P)$ del compuesto $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ sigue un comportamiento distinto (Fig. 3.15). De acuerdo con la figura, al aumentar la presión la magnitud I_{cr} disminuye a la razón $dI_{cr}/dP = -0.069 \text{ cV}\text{\AA}^3/\text{GPa}$. Dado que la presión debe disminuir la distancia entre planos interactuantes y aumentar con ello la magnitud de I_{cr} , la disminución que observamos en este valor corresponde a un comportamiento anómalo. Esto se observa también desde el punto de vista de la presión química, ya que la sustitución de un ión R más pequeño en $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$, en lugar de disminuir el parámetro c , lo aumenta, disminuyendo I_{cr} . Al considerar el espesor de la capa NiB_2 en toda la serie, éste inicialmente aumenta al ir del $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ al $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ y después parece tomar un valor de "saturación" [2]. Dado que los electrones de conducción involucrados en el intercambio están vinculados a esta capa, lo anterior sugiere que la presión afecta a I_{cr} en $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ a través de la modificación de la electrónica de esta capa.

3.2 Compuestos isomorfos con Pr

3.2.1 $\text{PrCo}_2\text{B}_2\text{C}$ y $\text{PrPt}_2\text{B}_2\text{C}$; una comparación con $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$

En el entendimiento de la competencia entre SC y magnetismo en la serie $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$; ($R = \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}$), los compuestos isomorfos con diferentes metales de transición han sido de particular interés debido a sus comportamientos electrónicos diferentes [25]. De manera particular, los borocarburos basados en Pr, han mostrado ciertas peculiaridades. Por ejemplo; $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ y $\text{PrCo}_2\text{B}_2\text{C}$ no superconducen mientras que $\text{PrPt}_2\text{B}_2\text{C}$ sí lo hace a pesar de la presencia del ión magnético Pr [26, 27]. A bajas temperaturas, el $\text{PrPt}_2\text{B}_2\text{C}$ no muestra ningún tipo de ordenamiento magnético, sin embargo, sus isomorfos Pr-Ni y Pr-Co si se ordenan magnéticamente. Estudios sistemáticos en las muestras policristalinas $R(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}_2\text{C}$; ($R = \text{Lu}, \text{Tm}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}$), $0 \leq x \leq 0.2$ [6], han mostrado que T_N no cambia apreciablemente cuando el Ni es remplazado por Co, mientras que T_C , si lo hace y de manera abrupta. En el caso de los compuestos extremos con Co; $R\text{Co}_2\text{B}_2\text{C}$ ($x = 1$), ninguno de ellos muestra SC. Además, todos los elementos de la serie con Co sintetizados hasta el momento, con la excepción del $\text{PrCo}_2\text{B}_2\text{C}$, revelan una T_N más baja que su contraparte $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ [25]. El hecho de que $\text{PrCo}_2\text{B}_2\text{C}$ no siga esta tendencia magnética, como lo hacen los otros elementos basados en Co, es un tópico de investigación interesante.

La caracterización estructural de nuestros monocristales de $\text{PrCo}_2\text{B}_2\text{C}$ [32] ha revelado que su estructura cristalina es similar a la de su isomorfo basado en Ni, es decir, tetragonal centrada en el cuerpo (grupo espacial $I4mmm$). Los parámetros de red son $a = 3.615 \text{ \AA}$, $c = 10.350 \text{ \AA}$, los cuales concuerdan con aquellos reportados para muestras policristalinas [25]. Al compararlos con los parámetros de red del $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($a = 3.696 \text{ \AA}$, $c = 10.033 \text{ \AA}$), se concluye que al remplazar a los átomos de Ni por Co, (cuyo radio iónico con coordinación cuatro es mayor, $r_{\text{Co}} > r_{\text{Ni}}$) la celda se expande en el eje c , mientras que se contrae en el eje a y el resultado es una celda con un volumen menor, similar a lo que sucede al sustituir Co por Ni en $\text{CeNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [33]. En esta sección analizaremos los cambios que provocan la

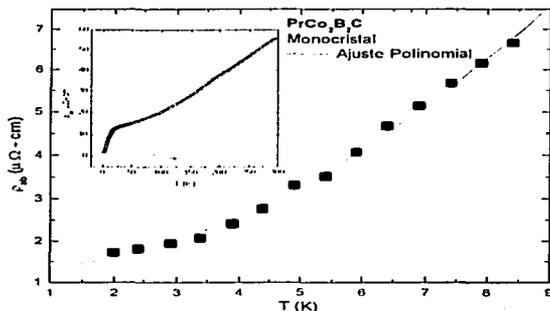


Figura 3.16: $\rho(T)$ desde temperatura ambiente hasta 2 K del compuesto monocristalino $\text{PrCo}_2\text{B}_2\text{C}$ a presión atmosférica. El recuadro es una ampliación del comportamiento cuadrático que adquiere $\rho(T)$ a bajas temperaturas.

presión química y externa sobre la resistividad eléctrica como función de la temperatura en $\text{PrCo}_2\text{B}_2\text{C}$ y $\text{PrPt}_2\text{B}_2\text{C}$, comparándolos con aquellos que se han encontrado en el isomorfo basado en Ni.

La curva $\rho(T)$ (plano *a-b*) del monocristal de $\text{PrCo}_2\text{B}_2\text{C}$ a presión atmosférica puede verse en la figura 3.16. A altas temperaturas $\rho(T)$ muestra un comportamiento lineal. A bajas temperaturas la curva sigue una variación de tipo cuadrática. Medidas de magnetización revelan que este sistema se ordena magnéticamente alrededor de 10 K, posiblemente con un orden antiferromagnético [34]. En la figura 3.17 se muestra la resistividad normalizada a temperatura ambiente para $\text{PrCo}_2\text{B}_2\text{C}$ y $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Los coeficientes de resistividad residual ($\text{RRR} = \rho(295 \text{ K})/\rho(2 \text{ K})$) son 32.2 y 9, respectivamente. Tales valores indican que el compuesto basado en Co es de mejor calidad cristalina. Puede observarse que ambos compuestos muestran un comportamiento casi lineal desde ambiente hasta 20 K. Un caída gradual pero pronunciada que interrumpe la linealidad inicia en 20 K para $\text{PrCo}_2\text{B}_2\text{C}$ y en 8 K para $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Dado que las temperaturas de los ordenamientos magnéticos son 10 y 4 K, respectivamente, el comportamiento no lineal de $\rho(T)$ a 20 y 8 K en cada uno de ellos, indica que la interacción entre los momentos magnéticos de los iones *f* comienza mucho antes de que el compuesto se ordene magnéticamente. El comportamiento anómalo de $\rho(T)$ a bajas temperaturas es típico de compuestos magnéticos de la serie

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

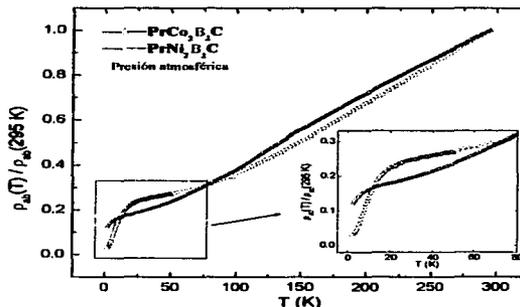


Figura 3.17: Resistividad (plano a-b) normalizada a temperatura ambiente de $\text{PrCo}_2\text{B}_2\text{C}$ y $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

$\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ y, como ya se ha dicho, ha sido asociado con el decrecimiento de las dispersiones magnéticas de los electrones de conducción por los iones de las tierras raras. Una estimación de la magnitud de la interacción de intercambio en $\text{PrCo}_2\text{B}_2\text{C}$ utilizando v_F y $N(E_F)$ del $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (ya que estos datos no han sido reportados para $\text{PrCo}_2\text{B}_2\text{C}$) arroja un valor de $I_{ex} \simeq 3.5 \text{ eV}\text{\AA}^3$. Este valor es mayor que el calculado para $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$, lo cual es extraño, ya que la separación de los planos que se acoplan magnéticamente están más separados en $\text{PrCo}_2\text{B}_2\text{C}$ que en $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Sin embargo, la densidad de estados al nivel de Fermi puede ser menor en $\text{PrCo}_2\text{B}_2\text{C}$ que en $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$, tal y como sucede al sustituir Co por Ni en $\text{CeNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [33], ya que las bandas $3d$ tienen una menor ocupación.

En el intervalo de 9 a 2 K, la curva $\rho(T)$ del $\text{PrCo}_2\text{B}_2\text{C}$ sigue un ley T^2 con un coeficiente cuadrático $A \sim 0.08 \mu\Omega\text{-cm}/\text{K}^2$. En el mismo intervalo, el comportamiento de $\rho(T)$ en $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ no es cuadrática aunque, por la forma en que disminuye, pudiera serlo a temperaturas más bajas que 2 K. Un comportamiento resistivo cuadrático a bajas temperaturas similar lo muestra el $\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ el cual es un fermión pesado [35]. Con la finalidad de saber si existe alguna correlación entre el comportamiento de $\rho(T)$ a bajas temperaturas en $\text{PrCo}_2\text{B}_2\text{C}$ y un comportamiento tipo fermión pesado, hemos usado la relación universal para compuestos fermiones pesados: $A/\gamma^2 = 1.0 \times 10^{-5} \mu\Omega\text{-cm}/(\text{moleK})^2$, donde A es el coeficiente del ajuste cuadrático de $\rho(T)$ a bajas temperaturas [36]. Nuestro ajuste de $\rho(T)$ en el intervalo 2 a 9 K, arroja un valor de $A = 0.0799 \mu\Omega\text{-cm}/\text{K}^2$, con el cual encontramos el valor $\gamma = 89.4 \text{ mJ}/\text{mole}\text{-K}^2$. Dado que el $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$, un fermion pesado

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

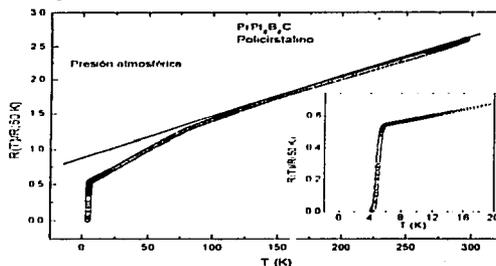


Figura 3.18: Resistencia normalizada a 50 K como función de la temperatura del $PrPt_2B_2C$ a presión atmosférica. Recuadro: una vista ampliada de $R(T)/R(50 K)$ a bajas temperaturas.

moderado, tiene una $\gamma = 211 \text{ mJ/mole-K}^2$, el compuesto basado en Co, si entra en la categoría de fermiones pesados, sería como uno supermoderado. Medidas de calor específico son necesarias para calcular el valor real de γ y aseverar lo anterior. Considerando que los átomos de Co no portan momento magnético en $PrCo_2B_2C$, como sucede al sustituir Co en $LuNi_2B_2C$ [37], creemos que de manera similar a lo que sucede en $PrNi_2B_2C$, la dispersión magnética en $PrCo_2B_2C$ a bajas temperaturas se debe a los iones de tierras raras, en este caso de Pr.

Contrario a los dos compuestos anteriores, el sistema basado en platino, $PrPt_2B_2C$, presenta una transición superconductor que inicia en 6 K, sin trazas de algún ordenamiento magnético (véase Fig. 3.18). Una característica notable en el comportamiento de $R(T)/R(50 K)$ es la curvatura que presenta alrededor de 100 K, la cual ha sido asociada con efectos de campo cristalino (explicado más adelante) en el ión Pr^{13} [38]. De acuerdo con la Fig. 3.19, hay también una curvatura anómala, pero menos pronunciada, en $PrNi_2B_2C$ alrededor de 150 K.

En la figura anterior se hace una comparación de las curvas de resistividad normalizada para los tres compuestos. La RRR tiene valores de 9, 32.2 y 5 para $PrNi_2B_2C$, $PrCo_2B_2C$ y $PrPt_2B_2C$, respectivamente. El valor de 5 para el compuesto con Pt concuerda con el hecho de que hemos medido una muestra policristalina. Puede observarse también, que la transición en $R(T)$ a bajas temperaturas es más abrupta conforme aumenta el radio del ión de transición ($r_{Ni} < r_{Co} < r_{Pt}$). Esto último podría estar asociado al hecho

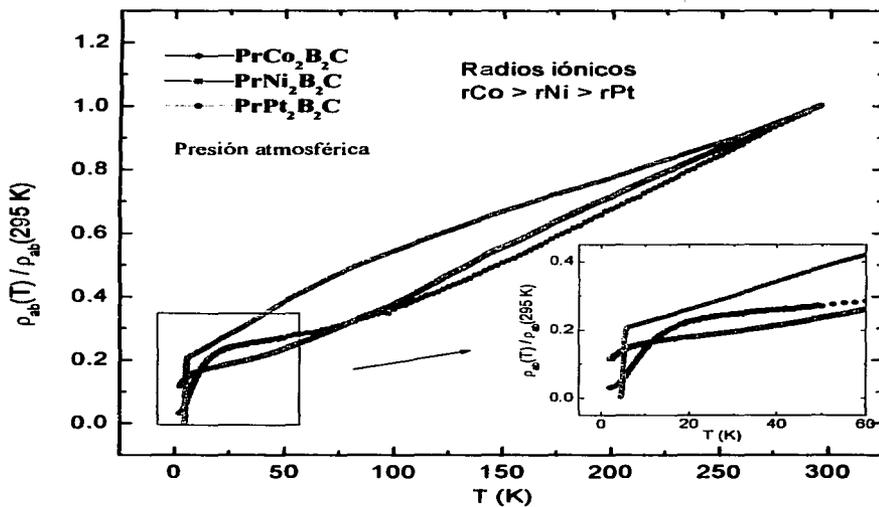
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.19: Curvas de resistividad en función de la temperatura a presión atmosférica normalizadas a 295 K para $\text{Pr}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Pt})_2\text{B}_2\text{C}$.

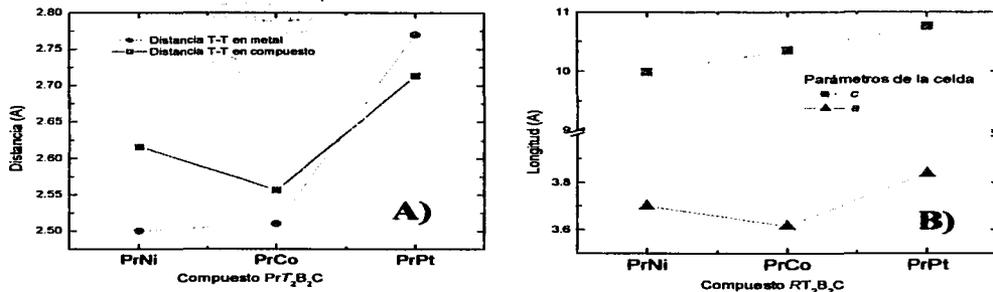


Figura 3.20: A) Distancias interatómicas en los elementos metálicos Ni, Co, Pt y en sus respectivos compuestos $Pr(Ni, Co, Pt)_2B_2C$. B). Parámetros de la celda en los compuestos anteriores.

de que, a diferencia de los compuestos $Pr(Ni, Co)_2B_2C$, en $PrPt_2B_2C$ la distancia entre átomos de transición (d_{T-T}) es menor que la distancia de los mismos átomos en el metal de transición correspondiente, y por tanto el enlace Pt-Pt es más fuerte en el compuesto que en Pt fcc (véase la Fig. 3.20 A). El parámetro c es también mayor para el caso del $PrPt_2B_2C$ (fig 3.20 B), lo cual indica una menor interacción entre planos magnéticos (si el ión Pr en este compuesto portara momento magnético) comparada con la de los otros. Otro aspecto interesante es el hecho de que la constante de Sommerfeld es menor para el $PrPt_2B_2C$, con $\gamma = 31 mJ/molK^2$. Una γ mayor en $PrNi_2B_2C$ ($211 mJ/molK^2$) y en $PrCo_2B_2C$ ($89 mJ/molK^2$) podría estar reflejando influencias magnéticas.

La curva $R(T)$ de los tres compuestos bajo presión presenta también notables diferencias. La figura 3.21 muestra los efectos que provoca la presión en la resistencia eléctrica de $Pr(Ni, Pt, Co)_2B_2C$, donde en los dos primeros se han sometido a presiones del orden de 21.5 GPa. Ya hemos visto que presiones del orden de 5 GPa en $PrNi_2B_2C$ no son capaces de modificar la curvatura de $R(T)$ a bajas temperaturas vinculada a procesos magnéticos. Sin embargo, para magnitudes mayores que 6 GPa la curvatura, que inicia alrededor de 8 K, es bastante modificada y con su inicio desplazado cada vez más a altas temperaturas conforme incrementa la presión. Para presiones por arriba de 8.5 GPa, la forma de la curvatura cambia de convexa a concava. La variación de $R(P)$ a 260 K sigue la misma tendencia que mostramos al principio, es decir, decrece de manera no lineal al aumentar la presión manteniéndose así, por lo menos, hasta 21.5 GPa. Bajo presiones mayores que

3.2 Compuestos Isomorfos con Pr

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

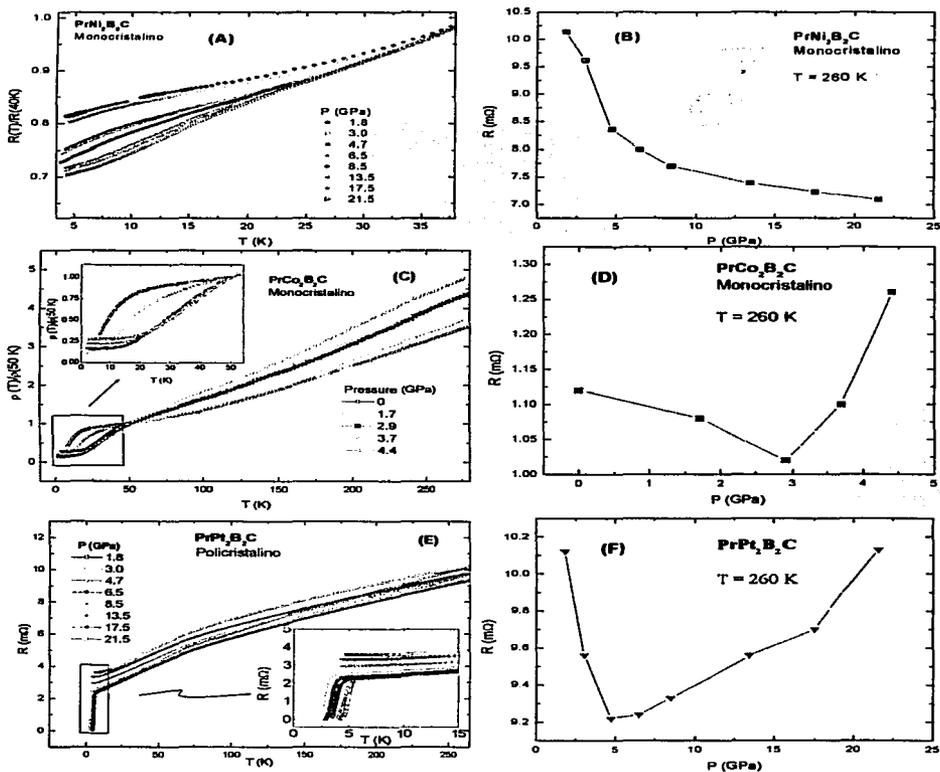


Figura 3.21: Efectos de la presión sobre la resistencia eléctrica en función de la temperatura de Pr(Ni, Co, Pt)₂B₂C. A la derecha se muestra la variación que experimenta la magnitud de la resistencia a 260 K como función de la presión.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

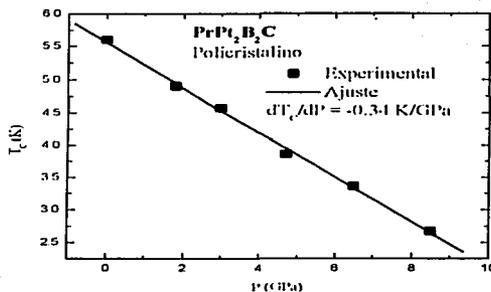


Figura 3.22: Efecto sobre la T_c del $PrPt_2B_2C$. Nota: Este compuesto fue sometido a presiones del orden de 21.5 GPa, sin embargo, T_c vs P sólo se muestra hasta alrededor de 8.5 GPa dado que, para presiones mayores, la T_c es menor que 2.5 K y no fue posible medir a más bajas temperaturas.

6 GPa, la anomalía resistiva de $PrNi_2B_2C$ asociada con la transición antiferromagnética, disminuye bajo presión. Esto indica que las dispersiones debido al desorden de espines decrece ya que la magnitud de ρ_{spin} disminuye cada vez más con la presión. Dado que ρ_{spin} es directamente proporcional a la magnitud de la interacción de intercambio (no evaluada en este caso, ya que las medidas por razones técnicas no se hicieron hasta 2 K) entonces, ésta última también decrece con la presión (suponiendo que $N(I_{ij})$ no es alterada, aunque bajo 21.5 GPa esto ya no se puede sostener). Veremos que esto también sucede para el caso del $PrCo_2B_2C$.

Hemos visto ya que en el compuesto $PrCo_2B_2C$ bajo presión los cambios en $R(T)$ son, en general, mucho más pronunciados que en el caso con Ni. A bajas temperaturas la disminución de $R(T)$ que inicia alrededor de 20 K es paulatinamente aplanada a tal grado que, bajo 2.9 GPa, su curvatura cambia completamente (ver Fig. 3.21c). A temperatura ambiente, $R(P)$ inicialmente decrece, pero a 2.9 GPa comienza un ascenso hasta 4.4 GPa, la máxima presión aplicada a este compuesto (Fig. 3.21d). Nuevamente haciendo una estimación de I_{ex} , únicamente a 1.7 GPa (donde es posible calcular ρ_{spin}), encontramos que su magnitud decrece desde $I_{ex} \approx 3.5 \text{ eV\AA}^3$ a presión atmosférica hasta $I_{ex} \approx 3.0 \text{ eV\AA}^3$ a 1.7 GPa. De acuerdo con las figuras 3.21a-c que la presión disminuya la dispersión por desorden de espines en $PrNi_2B_2C$ sólo se podría afirmar para presiones menores que 8.5 GPa y, en $PrCo_2B_2C$, para presiones menores que 2.9 GPa. En estos intervalos de presión la

temperatura de transición antiferromagnética parece incrementar con la presión. Cuando la presión rebasa los valores anteriores, la resistividad deja de reflejar el comportamiento típico de la presencia de un orden magnético, es decir, no hay resistividad por desorden de espines. Esto último sugiere que ambos compuestos dejan de ordenarse magnéticamente.

El comportamiento de $R(T)$ del $\text{PrPt}_2\text{B}_2\text{C}$ a distintas presiones es completamente diferente a sus isomorfos con Ni y Co. Aunque la muestra es policristalina, la T_C es intrínseca, no depende de si es un policristal o un monocristal sino de la pureza de la fase en cuestión. En este compuesto la T_C disminuye con la presión a la razón de $dT_C/dP = -0.34 \text{ K/GPa}$. A temperatura ambiente, la curva $R(P)$ inicialmente decrece para presiones desde 0 hasta 4.7 GPa y posteriormente incrementa hasta alcanzar, a 21.5 GPa (máxima presión aplicada), el valor de la resistencia correspondiente a 1.6 GPa. Además la parte curva que rompe la linealidad alrededor de 100 K y que está vinculada con efectos de campo cristalino, parece no ser modificada aún bajo la presión más alta aplicada en el experimento, 21.5 GPa. Hemos visto que tal curvatura es más pronunciada en el compuesto con platino y, en menor grado, en aquel con níquel.

El efecto principal del campo cristalino es la disminución del momento magnético. Esto se lleva a cabo a través de un desdoblamiento de los niveles de energía ($4f$) magnéticos; desdoblamiento que depende en gran medida de la fortaleza del campo eléctrico que se genera en el ambiente estructural. Esto a su vez afecta a la configuración de los espines los cuales optan por un arreglo que tiende a disminuir el momento magnético (singulete) si la separación entre los niveles desdoblados es grande (energéticamente no favorable). Esto último podría ser la razón de que el compuesto $\text{PrPt}_2\text{B}_2\text{C}$ no muestre ningún tipo de ordenamiento magnético, ya que el estado base del ión Pr^{3+} , es un estado desdoblado por efectos del campo cristalino, donde los electrones tienen una configuración de bajo espín o singulete [38]. Existe también la posibilidad de que el campo cristalino afecte a los elementos de transición, sin embargo, tal efecto es más apreciable para aquellos iones con configuración $4d$ y en mucho menor grado para aquellos con configuración $4f$ y $5d$ [39]. De acuerdo con esto, el níquel y el cobalto podrían ser los más afectados y no el Pt. En el caso del $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ las cosas se complican, ya que existe una hibridación entre los electrones localizados $4f$ y los de conducción, la cual se cree, es la causa de la ausencia de la superconductividad en este compuesto [38].

Bibliografía

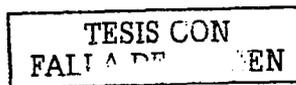
- [1] H. Schmidt, H. F. Braun, *Physica C* **229**, 315 (1994).
- [2] J. W. Lynn, *et al.*, *Phys. Rev. B* **55**, 6584 (1997).
- [3] H. Eisaki, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **50** 647 (1994).
- [4] K. D. D. Rathnayaka, *et al.*, *Phys. Rev. B* **53**, 5688 (1996).
- [5] T. A. Wagner *et al.*, *Physica C* **323**, 71 (1999); S. A. Carter, *et al.*, *Phys. Rev. B* **51**, 12644 (1995).
- [6] H. Schmidt and H. F. Braun, *Phys. Rev. B* **55**, 8497 (1997).
- [7] E. Tominez, *et al.*, *Journal of Alloys and Compounds* **262**, 462 (1997).
- [8] Y. Uwatoko *et al.*, *Physica B* **216**, 329 (1996).
- [9] C. Meneghini *et al.*, *Phys. Rev. B* **65**, 012111 (2001).
- [10] J. W. Lynn *et al.*, *Phys. Rev. B* **53**, 802 (1996).
- [11] A. Durán, Tesis Doctoral, "*Síntesis, Caracterización y Propiedades Electrónicas de Sistemas Intermetálicos, Perovskitas Pseudos*", Capítulo 111, (2002).
- [12] X. Y. Miao, S. L. Bul'ko, P. C. Canfield, *Journal of Alloys and Compounds* **338**, 13 (2002).
- [13] M. S. Lin, *et al.*, *Phys. Rev. B* **52**, 1181 (1995).
- [14] C. D. Dewhurst, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 827 (1999).
- [15] K. D. D. Rathnayaka, *et al.*, *Rev. B* **53**, 5688 (1996).
- [16] B. K. Cho, P. C. Canfield, D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **52**, 3844 (1995).
- [17] E. Alleno, *et al.*, *Physica C* **242**, 169 (1995).
- [18] G. Oomi, *et al.*, *Physica B* **259**, 601 (1999).
- [19] H. Schmidt, H. F. Braun, *Physica C* **229**, 315 (1994).
- [20] J. Murdoch, *et al.*, *Physica C* **321**, 108 (1999).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- [21] C. Murayama, *et al.*, *Physica C* **235**, 2545 (1994).
- [22] S. Meeukshi, *et al.*, *Physica B* **223**, 93 (1996).
- [23] J. A. Côtans, *et al.*, *Phys. Rev. B* **36**, 7277 (1987).
- [24] V. N. Narozhnyi, *et al.*, *Journal of Low Temp. Phys.* **117**, 1599 (1999).
- [25] M. El Massalami, *et al.*, *Phys. Rev. B* **62**, 8942 (2000).
- [26] R. J. Cava, *et al.*, *Phys. Rev. B* **49**, 12384 (1994).
- [27] S. K. Dhar, *et al.*, *Phys. Rev. B* **65**, 132519 (2002).
- [28] V. N. Narozhnyi, *et al.*, *Physica C* **364**, 571 (2001).
- [29] W. E. Pickett and D. J. Singh, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3702 (1994).
- [30] M. Divis, *et al.*, *Phys. Rev. B* **62**, 6774 (2000).
- [31] M. El Massalami *et al.*, *Journal of Phys.: Condensed Matter* **7**, 10015 (1995).
- [32] A. Durán, S. Bernes, R. Escudero, *Phys. Rev. B* **66**, 212510 (2002).
- [33] M. El Massalami *et al.*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **172**, 139 (1997).
- [34] A. Durán, S. Bernes, R. Escudero, en revisión por autores.
- [35] A. Yastleir *et al.*, *Phys. Rev. B* **54**, 3772 (1996).
- [36] K. Kadowaki, S. B. Woods, *Solid State Comm.* **58**, 507 (1986).
- [37] K. O. Cheon *et al.*, *Phys. Rev. B* **58**, 6463 (1998).
- [38] S. K. Dhar, *et al.*, *Phys. Rev. B* **65**, 132519 (2002).
- [39] Stephen Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, (Oxford University Press), (2001) p. 49.

Capítulo 4

El sistema MgB_2



4.1 Introducción

La síntesis del compuesto MgB_2 fue hecha desde hace ya varias décadas [1]. Muchas de sus propiedades físicas fueron estudiadas con detalle, únicamente bajo condiciones ambientales. Curiosamente, a nadie se le había ocurrido estudiar sus propiedades electrónicas a bajas temperaturas. Fue recientemente que un grupo de investigadores, encabezado por Akimitsu *et al.* [2], sacudió a la comunidad científica al descubrir que este compuesto binario no era un compuesto cualquiera, sino un superconductor con una $T_C \sim 40$ K. Este descubrimiento ha dado una oportunidad sin precedentes para estudiar un superconductor de alta T_C completamente diferente de los sistemas cupratos. La ausencia de una unión débil [3], como en los óxidos superconductores de alta T_C , y la relativa facilidad de síntesis en diferentes formas [4, 5], ha hecho pensar que el MgB_2 puede ser apropiado para numerosas aplicaciones tecnológicas. La SC a 40 K en este diboruro no fue predicha teóricamente; sin embargo, desde su hallazgo, dos teorías diferentes han dado su versión acerca del mecanismo responsable; la teoría BCS del apareamiento electrón-fonón (E-F) [6] y la teoría de Hirsch de la superconductividad por huecos [7, 8], la cual no considera indispensable a los fonones para la superconductividad. De los cálculos de estructura de bandas se ha sugerido que el estado superconductor resulta de una fuerte interacción E-F, así como de altas frecuencias fonónicas asociadas con los átomos ligeros de boro, favoreciendo a la teoría BCS. Por otro lado, y al igual que para los sistemas cupratos, en el MgB_2 se ha comprobado mediante mediciones del coeficiente Hall que la conductividad en el estado normal es por huecos [9], un punto requerido por la teoría de de la SC por huecos [7, 8]. Tales huecos se propagan en el plano de boro el cual está cargado negativamente. Actualmente, el punto bajo discusión es si la alta T_C , en este compuesto, puede entenderse dentro de estas dos estructuras o si algún otro mecanismo exótico es el responsable de la SC.

Uno de los experimentos fundamentales para investigar la naturaleza del mecanismo superconductor en un material es conocido como mediciones del efecto isotópico. La presencia de tal efecto es un fuerte indicador de una mediación fonónica en el acoplamiento

TRABAJOS CON
 DE ORIGEN

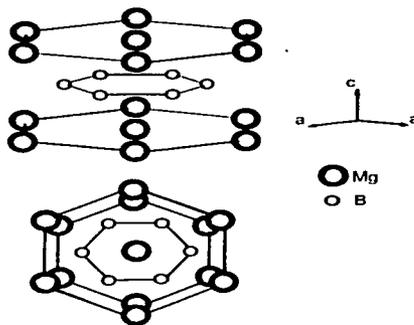


Figura 4.1: Estructura cristalina del MgB_2 [1].

superconductor. En este experimento, los átomos son sustituidos por isótopos con el fin de alterar la frecuencia de los fonones. El coeficiente isotópico se define como $\alpha = -d \ln T_C / d \ln M$ para un sistema monocomponente y en un sistema multicomponente $\alpha_i = -d \ln T_C / d \ln M_i$ para cada componente i con masa atómica M_i . En el caso del MgB_2 el B y el Mg tienen isótopos, que por su diferencia de masas, pueden producir cambios del mismo orden en T_C al ser sustituidos en el compuesto. El corrimiento isotópico asociado al Mg, mediante la sustitución de ^{24}Mg por ^{25}Mg , casi no incrementa T_C , sin embargo, en el caso de la sustitución de ^{11}B por ^{10}B la T_C se incrementa por 1 K. En un superconductor convencional el coeficiente para el efecto isotópico total (en MgB_2 involucra la suma de los coeficientes de B y de Mg) debe ser alrededor de 0.5. El valor que se ha reportado del coeficiente total para el MgB_2 es alrededor de 0.32 [11, 10], el cual es más bajo que el valor esperado para un superconductor convencional. Tal coeficiente isotópico reducido ha sido asociado a los modos fonónicos anarmónicos que se observan en los planos de boro, los cuales provocan una fuerte interacción E-F no lineal (es decir λ , el parámetro de acoplamiento E-F, es no lineal con respecto a los eigenvalores de energía del oscilador anarmónico) [12]; con la cual se ha explicado también la alta T_C en este compuesto. De esto último, Yildirim *et al.* [12], han propuesto que el MgB_2 es un superconductor convencional con un acoplamiento E-F fuerte.

Desde el punto de vista de la teoría de huecos [7, 8], que propone a los huecos como los únicos responsables del mecanismo de la SC en los sólidos, la superconductividad es una transición de desvestimiento (undressing) de cuasipartículas que puede presentarse, únicamente, si los portadores responsables están en bandas casi llenas. Las medidas del

4.2 Estructura Cristalina

coeficiente Hall en diferentes diboruros metálicos en el estado normal han respaldado esta teoría [9]. Así por ejemplo, se ha encontrado un coeficiente Hall negativo en los siguientes compuestos: YB_2 , TiB_2 , VB_2 , ZrB_2 , NbB_2 , etc., los cuales no son superconductores. En contraste, el coeficiente Hall del MgB_2 es positivo. De esta manera, se espera que la familia de compuestos de diboruros metálicos satisfaga la regla empírica de Chapnik-Feyman [13], la cual establece que la SC se presenta cuando las propiedades de transporte en el estado normal están caracterizadas por huecos y no por electrones, caso donde la SC no existe (ver [8] y Ref. internas). Cabe destacar que hay materiales que no siguen esta regla empírica. Vemos entonces que el origen de la SC en este compuesto binario es un tema todavía en discusión. Creemos que los estudios con altas presiones pueden darnos pistas para definir uno u otro de los dos puntos de vista.

4.2 Estructura cristalina

El MgB_2 posee una estructura cristalina hexagonal [1] del tipo AlB_2 (grupo espacial $P6/mmm$) (Fig. 4.1). La estructura consiste de dos sistemas paralelos de capas planas, una de las cuales contiene átomos de boro en un arreglo tipo panal de miel y la otra a los átomos de magnesio en un arreglo triangular. Los parámetros de red son: $a = 3.084 \text{ \AA}$, $c = 3.522 \text{ \AA}$. El compuesto es un metal *sp* con enlaces B-B covalentes y enlaces Mg-B iónicos [6]. La estructura de cada capa de B es semejante a las capas de la estructura del grafito, es decir, cada átomo de B está rodeado por otros tres átomos del mismo tipo a una distancia aproximada de 1.78 \AA , formando un triángulo equilátero. [14]. Cada átomo de Mg está localizado en el centro de un hexágono de átomos de B. La capa de B está situada entre las capas de Mg, exactamente a la mitad [2]. Entre capas de B contiguas, los átomos de boro forman prismas hexagonales con diámetro de base de 3.5 \AA que es casi igual a su altura. Esto último crea espacios casi esféricos donde pueden situarse los átomos de Mg. La distancia del enlace intraplano B - B es más corta que la distancia entre los planos, por lo tanto, los enlaces B - B en este compuesto son fuertemente anisotrópicos. Sin embargo, las distancias de los enlaces interplanares son el doble de las intraplanares (en el caso del grafito son 2.4 veces más grandes) permitiendo que los saltos interplanares sean significativos [6]. En el caso de los átomos de Mg, la distancia planar Mg-Mg es igual al parámetro de red a . Los vectores de traslación de la red primitiva son: $\mathbf{a} = (\sqrt{3}/2, 1/2, 0)a$, $\mathbf{b} = (0, 1, 0)a$, $\mathbf{c} = (0, 0, 1)c$. En el espacio recíproco, los vectores de traslación primitivos en unidades de $2\pi/a$ son: $\mathbf{A} = (2/\sqrt{3}, 0, 0)$, $\mathbf{B} = (-1/\sqrt{3}, 1, 0)$, $\mathbf{C} = (0, 0, a/c)$, y los puntos de alta simetría son: $\Gamma = (0, 0, 0)$, $\Lambda = (0, 0, a/2c)$, $M = (1/\sqrt{3}, 0, 0)$, $L = (1/\sqrt{3}, 0, a/2c)$, $K = (1/\sqrt{3}, 1/3, 0)$ y $H = (1/\sqrt{3}, 1/3, a/2c)$ [15].

4.3 Características electrónicas

Con el propósito de entender la superconducción del MgB_2 se han realizado cálculos de su estructura electrónica mediante diferentes métodos y comparado con la de otros sistemas relacionados tales como: MgB_2C y MgB_4 [16]. Este tipo de estudios han revelado que en

MgB_2 los átomos de Mg están sustancialmente ionizados y que las bandas al nivel de Fermi se derivan principalmente de los orbitales del B. Los cálculos de estructura de bandas han revelado también que la superficie de Fermi está compuesta principalmente por bandas tipo σ (parcialmente ocupadas) y bandas tipo π . A continuación, se describirá con más detalle algunos de los aspectos electrónicos de este compuesto binario diboruro de magnesio.

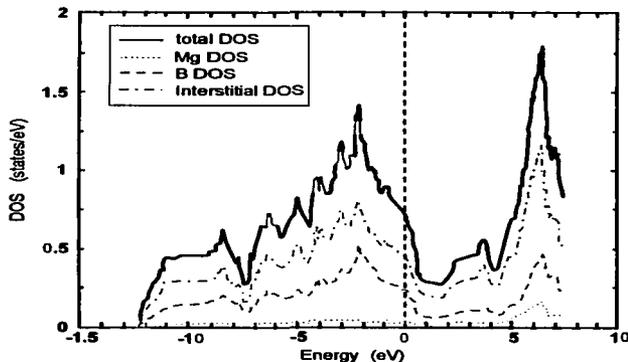


Figura 4.2: Densidad de estados total y parcial del MgB_2 [6].

4.3.1 Densidad de estados

La investigación experimental de nuevos materiales superconductores ha sido enfocada, en gran medida, hacia compuestos con metales de transición. La razón de esto es que generalmente este tipo de compuestos poseen una gran densidad de estados al nivel de Fermi la cual está vinculada con los altos valores de T_C en superconductores convencionales (además de un acoplamiento E-F fuerte). En los superconductores intermetálicos $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$, estudiados en capítulos anteriores, los valores relativamente altos de T_C han sido asociados con la presencia de un pico en la densidad de estados al nivel de Fermi (ver fig 1.6), lo cual ha sido evidenciado por cálculos de estructura de bandas y mediciones experimentales [17]. Los estados de energía al nivel de Fermi provienen principalmente de los orbitales del B [18], un elemento que también está vinculada al acoplamiento E-F en los borocarburos intermetálicos anteriores [16]. De acuerdo con la figura 4.2, en el compuesto MgB_2 no hay tal pico en la densidad de estados al nivel de Fermi. La estructura de bandas se compone de bandas σ bidimensionales (2D) y π tridimensionales (3D) provenientes de los orbitales

RESUMEN CON
FUENTE DE ORIGEN

4.3 Características Electrónicas

$p_{x,y}$ y p_z , respectivamente [6]. Más detalladamente, su estructura electrónica contiene 4 capas en la superficie de Fermi, dos de ellas con carácter 2D emergen de bandas de enlaces tipo σ las cuales forman superficies de Fermi cilíndricas alrededor de la línea $\Gamma - A$ (fig 4.3, secciones cilíndricas en las esquinas). Las otras dos capas se originan de bandas de enlace y antienlaces tipo π de carácter 3D formando una especie de red tubular (tuneles y cuevas en la parte central de la Fig. 4.3). Al igual que en los borocarburos intermetálicos superconductores, el MgB_2 tiene una banda aplanada en la vecindad de E_F .

Los iones de Mg donan electrones a la banda de conducción, pero el papel de sus orbitales atómicos no es importante en la conducción. Los estados electrónicos del B se pueden entender recordando la molécula de benceno. En el benceno, los orbitales sp^2 del carbono se traslapan creando enlaces σ entre átomos vecinos en el plano de la molécula. Los orbitales p restantes se extienden por arriba y por debajo del plano creando enlaces π . Los electrones en ambos enlaces son deslocalizados y un electrón en un enlace σ no puede intercambiarse con un electrón en un enlace π . En MgB_2 , el hexágono de B desempeña el papel del anillo de carbonos en la molécula de benceno, con la diferencia de que tales hexágonos forman una red bidimensional donde los electrones son deslocalizados. Los enlaces σ y π en el benceno vienen a ser ahora bandas σ y π en MgB_2 con muy pocos saltos electrónicos entre ellas. Los electrones σ están restringidos al plano del B y conducen sólo en este plano basal. Los ingredientes principales en MgB_2 es la existencia de dos bandas no interactuantes y la sensibilidad a los fonones. En los superconductores convencionales, la interacción E-F crea pares de Cooper con una interacción de apareamiento casi igual. En MgB_2 hay un fonón óptico (denotado E_{2g}), es un modo de vibración donde los iones de B vibran en direcciones opuestas a lo largo del eje x (o y) mientras los átomos de Mg permanecen fijos y cuya energía es de 570 meV) asociado con el movimiento de los átomos del plano de B el cual se acopla fuertemente a los electrones en la banda σ bidimensional. A diferencia de las bandas metálicas convencionales, la banda σ tiene la carga concentrada a lo largo de los enlaces B-B más que desparramada sobre toda la celda. De este modo, cuando los átomos de B se mueven en el plano, la carga debe redistribuirse significativamente para acomodar el cambio y la densidad de carga es por tanto distorsionada. Tal distorsión eleva la energía de los estados electrónicos favoreciendo la energía de acoplamiento. El fonón E_{2g} tiene un gran impacto sobre las propiedades del MgB_2 ya que afecta a los electrones de conducción. Sin embargo, ha surgido una pregunta respecto al por qué la resistividad eléctrica del MgB_2 , a temperatura ambiente, es del orden de la resistividad del cobre, aún cuando debería haber una dispersión fonónica fuerte debido a la presencia del fonón óptico E_{2g} y por tanto una resistividad grande. La explicación de esto ha sido atribuida a la presencia de las dos diferentes bandas que operan en MgB_2 cada una con un acoplamiento E-F diferente [19]. La resistividad a alta temperatura es dominada por la banda tridimensional π , con un acoplamiento E-F más pequeño, mientras que la superconductividad, se cree, es debida primariamente a la banda bidimensional σ que permite un acoplamiento E-F más fuerte.

Dado que el MgB_2 es un metal sp , la magnitud de $N(E_F)$ es pequeña comparada con la de los compuestos superconductores basados en metales de transición. Si la SC ocurriese por mediación fonónica, su relativamente alta T_c , se cree, estaría vinculada con modos

TESIS CON
TITULO DE ORIGEN

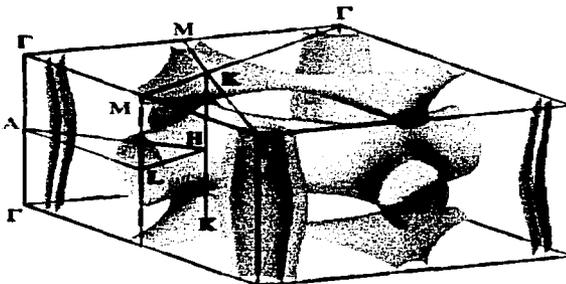


Figura 4.3: Superficie de Fermi del MgB_2 . Los cilindros (2D) situados en las esquinas (tipo de portadores: huecos) provienen de bandas de enlace $p_{x,y}$ (banda σ). Las redes tubulares (2D) superior e inferior (tipo de portadores: huecos) provienen de las bandas de enlace p_z (banda π). La red tubular central (3D) (tipo de portadores: electrones) esta vinculada con las bandas de antienlace p_z (banda π) [6].

fonónicos selectos que se acoplan fuertemente al sistema electrónico (con la banda de conducción parcialmente ocupada del B) [12]. An y Pickett [14] han calculado los efectos de varios modos fonónicos sobre la estructura electrónica del MgB_2 y concluyen que la SC resulta casi exclusivamente de las bandas bidimensionales (tipo σ) provenientes del B.

Los cálculos de dinámica de red [14, 15] muestran que los fonones E_{2g} en los planos de B son altamente anarmónicos, con una contribución no lineal significativa al acoplamiento E-F, siendo los únicos que provocan una disminución de los enlaces planares B-B, un aspecto que consideraremos más adelante en nuestra discusión. Considerando la anarmonicidad de estos modos de vibración, Yildirim *et al.* [12] han calculado valores para T_C de 39.4 y 38.6 K empleando los isótopos ^{10}B y ^{11}B , respectivamente. Dado que tales estimaciones concuerdan con los valores experimentales se ha propuesto que el MgB_2 es un superconductor convencional en el régimen de acoplamiento E-F fuerte. Contrario a esta conclusión, está la propuesta de la SC por huecos la cual sostiene que habrá SC si la conducción en el estado normal es por huecos. La conductividad por huecos en MgB_2 , mencionado anteriormente, ha sido evidenciada experimentalmente por medidas de efecto Hall [9] y, teóricamente, por cálculos de estructura de bandas [6]. Los calculos teóricos muestran que una gran parte de la superficie de Fermi del MgB_2 está caracterizada por huecos y que los planos de B, donde se propagan los huecos, están negativamente cargados. La existencia de una superficie de Fermi caracterizada por huecos es una condición necesaria

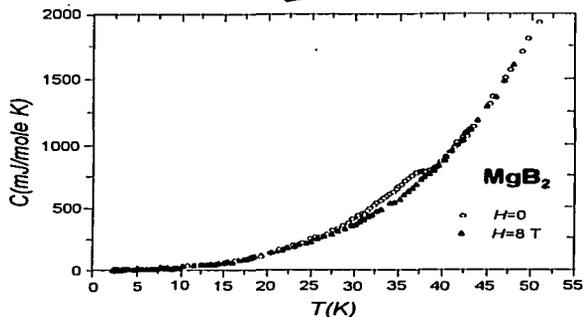


Figura 4.4: Calor específico del MgB_2 en campos magnéticos aplicados de 0 y 8 T [21].

para la SC en la teoría de huecos [8]. De igual manera, la presencia de estructuras de conducción negativamente cargadas es, de acuerdo con esta misma teoría, favorable para obtener una alta T_C .

Como puede notarse es evidente la necesidad de experimentos que resuelvan la contraposición de las dos teorías con respecto al mecanismo de la SC en MgB_2 . Aunque el acoplamiento E-F parece ser el responsable de la superconductividad, algunos experimentos, tales como mediciones del coeficiente Hall positivo en el estado normal, podrían sugerir otro mecanismo. Se requiere entonces de más información para aclarar este punto. Dado que las teorías proponen un cierto comportamiento de T_C bajo presión, los experimentos con altas presiones pueden ayudar a resolver el problema.

4.3.2 Calor específico

Las mediciones de calor específico han sido utilizadas para elucidar el mecanismo que da origen a la superconductividad en los materiales. Con este tipo de medidas es posible calcular el parámetro γ_n , el término electrónico de $C_V(T)$ en el estado normal. Con este coeficiente pueden evaluarse los parámetros $[H_c(0)]^2/\gamma_n T_C^2$ y $\Delta C/\gamma_n T_C$, de la teoría BCS los cuales indican la magnitud del apareamiento de los electrones superconductores. En el límite BCS del acoplamiento débil, los valores de estos parámetros son 5.95 y 1.43, respectivamente [20]. Es interesante entonces investigar como son estos valores para el diboruro de magnesio. En la figura 4.4 se muestra $C_V(T)$ del MgB_2 bajo campos magnéticos aplicados de 0 y 8 T [21]. Una clara anomalía se observa alrededor de 39 K la cual indica

SC de bulto en el sistema. Esta anomalía es suprimida completamente bajo un campo magnético de 8 T (9 T en otros estudios [22]). Más información sobre este salto anómalo en T_C se deduce de la diferencia entre el calor específico del estado superconductor, C_{cs} , y aquel del estado normal C_{cn} , es decir; $\Delta C = C_{cs} - C_{cn}$. De esta manera, Yang *et al.* [21], encuentran que el parámetro adimensional $\Delta C / \gamma_n T_C = 1.09$ a $H = 0$ T, donde $T_C = 39$ K y $\gamma_n = 2.7$ mJ/mol K². El valor de 1.09 es pequeño cuando se compara con el valor 1.43 de la teoría BCS en el límite del acoplamiento débil. Tal resultado sugiere que el MgB_2 no es un superconductor BCS simple de acoplamiento fuerte, como se podría esperar por su relativamente alta T_C .

4.4 Efectos de la presión

Los experimentos con presión son útiles en la búsqueda de pistas para las sustituciones químicas que incrementen la T_C . En el terreno de las predicciones, la teoría BCS y el modelo de la SC por huecos proponen diferentes variaciones de T_C en función de la presión. La primera sostiene que bajo presión, la T_C debe disminuir linealmente [6, 14]. En contraste, dentro de la teoría de SC por huecos, la T_C debe incrementar con la presión si las distancias intraplanares B-B son reducidas [8]. La teoría de huecos se basa principalmente en el hecho

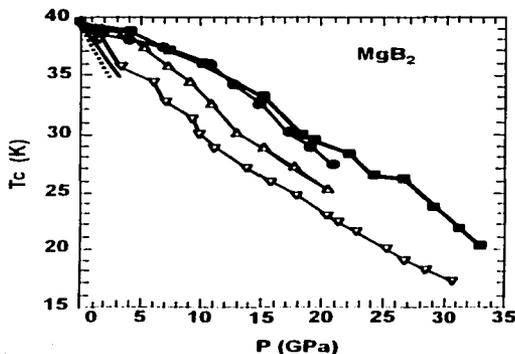


Figura 4.5: Comportamiento de T_C bajo presión en hidrostática en diferentes muestras de MgB_2 [28]. La línea sólida (punteada) corresponde a la variación de T_C reportada en [23] ([24]).

de que gran parte de la superficie de Fermi del MgB_2 está caracterizada por huecos y que los

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

planos de B, donde se propagan los huecos, están cargados negativamente. Es en este punto donde los estudios de alta presión juegan un papel importante al probar las predicciones de cada teoría. Mediante su aplicación se puede revelar el comportamiento que adquiere la T_C y, de esa manera, dar respaldo experimental a la teoría. Los primeros experimentos de alta presión en MgB_2 fueron hechos por Lorenz *et al.* [23]. Sus trabajos se llevaron a cabo en muestras policristalinas mediante mediciones de susceptibilidad magnética en el intervalo 0 a 1.84 GPa utilizando un medio transmisor de presión líquido. Aunque sus mediciones fueron algo espaciadas en la escala de las presiones, ellos mostraron que T_C disminuye a la razón de $dT_C/dP = -1.6$ K/GPa. Estudios posteriores con distintos medios transmisores revelaron magnitudes diferentes para el coeficiente dT_C/dP [24, 25, 26, 27]. Así, utilizando un dispositivo con gas helio, Tomita *et al.* [27] generaron una presión máxima de casi 0.7 GPa y encontraron un coeficiente $dT_C/dP = -1.11$ K/GPa, el cual corresponde a una compresión casi puramente hidrostática. Los experimentos en los que se han utilizado líquidos como transmisores (metanol, etanol, fluorinet, etc.) [23, 24, 26] han revelado también disminuciones lineales de T_C con coeficientes dT_C/dP tan diferentes como -1.6 y -2 K/GPa en varios intervalos de presión. Los primeros estudios de $T_C(P)$ con presiones no hidrostáticas hasta 40 GPa en muestras policristalinas diferentes fueron hechos por Monteverde *et al.* [25, 28] usando un polvo suave (pirofilita) como medio transmisor. Estos autores reportaron variaciones lineales y cuadráticas de T_C en sus diferentes muestras (ver Fig. 4.5), lo cual asociaron con la estructura de bandas particular del compuesto. Los coeficientes dT_C/dP que encuentran son muy diferentes, variando desde -0.35 hasta -0.8 K/GPa. Desafortunadamente, los intervalos de medición que utilizan en la escala de las presiones son grandes y no hay claridad sobre el comportamiento de T_C a presiones bajas para efectos de comparación con otros resultados.

En todos los experimentos en los que se han utilizado gases o líquidos como transmisores de presión se habla de un ambiente hidrostático a temperaturas bajas y presiones relativamente altas, sin embargo, esto no es del todo cierto, pues como se ha visto en el capítulo 2, el He, que es el gas más apropiado para generar ambientes hidrostáticos, solidifica a diferentes presiones no tan altas dependiendo de la temperatura. A 300 K, por ejemplo, solidifica a 11.2 GPa, a 50 K la hace bajo 0.72 GPa y a 0 K solidifica a una presión de 0.0028 GPa (28 bares). La solidificación del helio, y la de cualquier otro gas que se utilice como medio transmisor de presión, termina con la hidrostaticidad del ambiente dando origen a esfuerzos cortantes, que al ser aplicados a muestras no muy rígidas, pueden producir cambios apreciables en sus propiedades. En el caso de los líquidos, éstos solidifican más rápidamente y a temperaturas más elevadas que los gases. El problema se agudiza, si además de enfriarse, el líquido es sometido a un proceso de compresión (por ejemplo, a temperatura ambiente, la solución de metanol-etanol en la relación 4:1 que se utiliza frecuentemente, solidifica hacia los 10 GPa, pero esta presión es menor conforme baja la temperatura). Bajo estas consideraciones es difícil evitar la presencia de esfuerzos cortantes en cada uno de los experimentos, principalmente a altas presiones y bajas temperaturas. De este modo es posible que la variación de $T_C(P)$, de una misma muestra de MgB_2 , sea afectada de manera distinta dependiendo del tipo de medio transmisor que

TESIS CON
 FOLLA DE ORIGEN

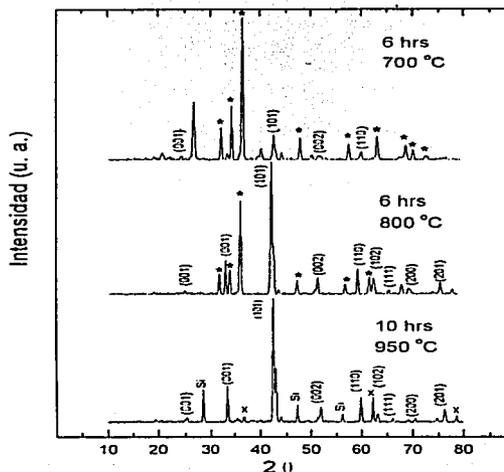


Figura 4.6: Patrón de difracción de rayos-X para una misma muestra de MgB_2 con diferentes tiempos y temperaturas de homogeneización.

se utilice, así como de las propias características de la muestra a ambientes externos. Para saber si existe algún intervalo de presiones en el que la T_c del MgB_2 se comporte de forma distinta bajo condiciones hidrostáticas y no hidrostáticas, hemos estudiado el MgB_2 sometido a presiones no hidrostáticas hasta alrededor de 4.5 GPa. Nuestros resultados son analizados considerando las predicciones teóricas y comparados con aquellos obtenidos en los experimentos de presiones hidrostáticas.

4.4.1 Preparación de la muestra

La técnica empleada para sintetizar nuestra muestra de MgB_2 fue similar a la que se utilizó en el caso de los compuestos AT_2B_2C . Partimos inicialmente de virutas de Mg (99.9%) y polvo de B (99.8 %). Estos materiales fueron pesados en la estequiometría

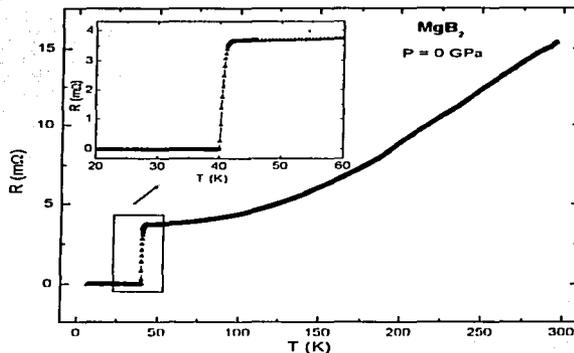


Figura 4.7: Resistencia eléctrica de muestra de MgB_2 a presión ambiente en función de la temperatura, desde 295 K hasta 2 K. El recuadro muestra los detalles del comportamiento a bajas temperaturas.

adecuada para obtener 1gr de MgB_2 . Se agregó un exceso de 10 % de Mg para compensar las pérdidas por evaporación. Los reactivos fueron envueltos en una cápsula de tantalio para protección contra la oxidación. Como paso posterior, la cápsula de tantalio se colocó dentro del tubo de cuarzo del horno de radiofrecuencias. La reacción se llevó a cabo en una atmósfera no reactiva (flujo dinámico de argón de alta pureza). La muestra, así obtenida, fue posteriormente sometida a diferentes tiempos de recocido. En la figura 4.6 se muestra el patrón de difracción de rayos-X de una misma muestra con diferentes purezas. Para tiempos de recocido entre 6-10 hrs a temperaturas de 700 y 800 °C, los patrones de difracción (superior y medio) muestran que las fases principales son Mg (*) y MgB_2 . Para un recocido bajo 950 °C y durante 10 hrs el patrón muestra que la fase mayoritaria es la del MgB_2 con un contenido pequeño de impurezas (< 5 %) de MgO. Los parámetros de red que se encontraron para esta muestra (utilizando el Si como estándar) fueron, $a = 3.0864 \text{ \AA}$ ($\pm 0.0006 \text{ \AA}$) y $c = 3.5205 (\pm 0.00145 \text{ \AA})$. Aquí es importante aclarar que la muestra que medimos en nuestros experimentos fue extraída de la muestra recocida a 950 °C por 10 hrs. Debido a sus dimensiones pequeñas, el trozo de muestra seleccionado no fue caracterizado estructuralmente de forma separada. Una diferencia de este trozo de muestra con respecto a toda la muestra en bulto fue su texturización y geometría definida.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

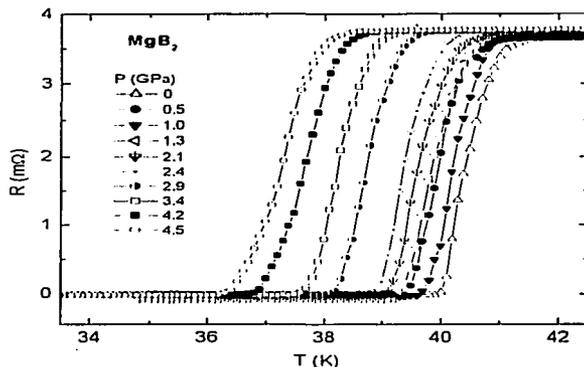


Figura 4.8: Una vista ampliada de las curvas $R(T)$ a bajas temperaturas del MgB_2 a diferentes presiones hasta 4.5 GPa.

En la figura 4.7 se muestra el comportamiento de la resistencia eléctrica en función de la temperatura a presión ambiente para nuestra muestra policristalina de MgB_2 . La variación de $R(T)$ es lineal desde 300 K hasta aproximadamente 175 K. Sin embargo, por su variación a más bajas temperaturas, la curva completa $R(T)$ se ajusta a un comportamiento cuadrático del tipo $R(T) = A + BT^2$ con coeficientes $A = 2.96 \text{ m}\Omega$ y $B = -0.15 \mu\Omega/\text{K}^2$. Tal variación cuadrática es cualitativamente consistente con resultados reportados en la literatura [29, 30]. El coeficiente de resistencia residual (RRR) fue de 4.2. Un valor de $\text{RRR} = 25$ ha sido reportado por Bud'ko *et al.* [31] y es actualmente el valor más grande comparado con el de otros grupos [29, 30], donde oscila entre 2 y 3, aún para películas delgadas epitaxiales [32]. De acuerdo con el recuadro de la figura 4.6, la temperatura de transición a la SC, medida cuando la resistencia alcanza el valor de cero, es $T_C = 39.8 \text{ K}$. El ancho de la transición, calculada entre el 10 % y el 90 % de la caída resistiva, es de 0.8 K. Los datos anteriores indican una buena calidad de las muestras que se estudiaron.

El comportamiento de $R(T)$ en función de la presión a bajas temperaturas se muestra en la figura 4.8. El ancho de la transición aumenta conforme aumenta la presión. Las curvas $T_C(P)$ para los intervalos de presión de 0 a 2.1 GPa y de 0 a 4.5 GPa pueden observarse en la figura 4.9. Las dos curvas corresponden a diferentes ciclos de compresión

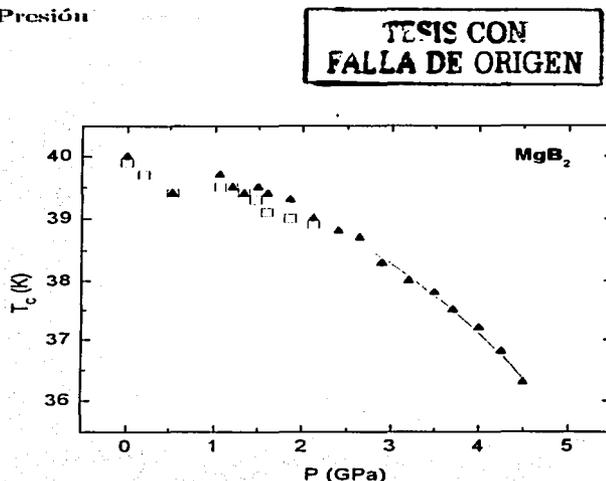


Figura 4.9: Curvas T_c vs P para dos diferentes ciclos de presión de una misma muestra de MgB_2 . La curva con triángulos negros corresponde al primer ciclo. Nótese el comportamiento no lineal para presiones mayores que 0.5 GPa. La línea sobrepuesta es una guía para el ojo.

sobre una misma muestra. Durante el primer ciclo, triángulos negros en la figura, la T_c disminuye linealmente (es una aproximación ya que se tienen pocos puntos) con la presión en el intervalo de 0 hasta 0.5 GPa. La razón de cambio de T_c en este intervalo de presión es $dT_c/dP = -1.1$ K/GPa, un resultado que es cuantitativamente consistente con medidas realizadas bajo condiciones hidrostáticas hechas por Tomita *et al.* [27]. Este grupo aplicó una presión máxima de casi 0.7 GPa mediante un sistema de gas He. Sin embargo, dado que el helio es un gas que a 40 K solidifica alrededor de 0.5 GPa, la magnitud del esfuerzo cortante que pudiera ser generado, es demasiado pequeño o nulo. Comparando el valor T_c/dP , obtenido bajo condiciones hidrostáticas, con el que encontramos para condiciones no hidrostáticas, nos lleva a suponer que la T_c del MgB_2 varía igual, independiente de si el ambiente de compresión es hidrostático o cuasihidrostático, para presiones menores que 0.5 GPa. Para el ambiente cuasihidrostático que utilizamos, la magnitud de los esfuerzos cortantes puede estimarse considerando que la pirofilita, el medio transmisor de presión que hemos utilizado, desarrolla esfuerzos cortantes del orden de $0.25 \times P$ bajo presión, donde P es la presión aplicada [33]. Así, el esfuerzo cortante generado bajo 0.5 GPa es de 0.125

GPa. Al incrementar la presión por arriba de 0.5 GPa observamos que el comportamiento de T_C vs P deja la tendencia lineal debido a un repentino aumento de T_C . Tal incremento de T_C continúa con el aumento de la presión y alrededor de 1.3 GPa alcanza un máximo. Más allá de este valor, la T_C comienza nuevamente a disminuir, manteniéndose así hasta 4.5 GPa, la máxima presión aplicada en el experimento. El comportamiento que adquiere para presiones mayores que 1.3 GPa es cuadrático en lugar de la variación lineal que se ha reportado para valores similares de presión supuestamente hidrostática.

Una vez completado el primer ciclo de presión la muestra fue retirada de la celda y analizada en un microscopio óptico con un aumento de 4x. No se detectaron fracturas ni grietas visibles en la superficie, sin embargo, no descartamos que internamente la muestra pueda haber quedado deformada. Para verificar los resultados encontrados, la misma muestra se introdujo nuevamente en la celda para un segundo ciclo de compresión. La curva $T_C(P)$ que resultó de este segundo ciclo puede verse también en la figura 4.9 (cuadros). Observamos que $T_C(P)$ sigue casi el mismo comportamiento que en la primera medición con una razón de cambio de $dT_C/dP = -1.1$ K/GPa desde presión ambiente hasta alrededor de 0.5 GPa. Al incrementarse la presión, la $T_C(P)$ pasa a través de un mínimo mostrando un tendencia similar a la que mostró en el primer ciclo de compresión, esta vez hasta 2.1 GPa, la máxima presión aplicada en este segundo ciclo. Es evidente entonces que la anomalía de $T_C(P)$, observada entre 0.5 y 1 GPa, es un efecto vinculado al ambiente no hidrostático de compresión. Cabe destacar que la presión aplicada durante cada experimento fue evaluada con un manómetro de plomo cuya variación de $T_C(P)$ es independiente de la hidrostaticidad del ambiente para presiones no muy altas. De acuerdo con los datos del plomo, la presión aplicada no sufrió disminuciones que pudieran asociarse con la anomalía de la curva $T_C(P)$ encontrada.

Las variación cuadrática de $T_C(P)$ que encontramos para presiones mayores que 1.3 GPa ha sido también observada en los experimentos con condiciones no-hidrostáticas de Monteverde *et al.* [25, 28], (ver Fig. 4.5). Sin embargo, estos autores no observan la anomalía con forma de "hombro" para presiones bajas, tal vez debido a que sus mediciones fueron hechas con intervalos grandes de presión. Para explicar sus resultados, ellos consideran un incremento en el llenado de las bandas bidimensionales debido a la presión. Concluyen que las dos bandas bidimensionales caracterizadas por huecos, provenientes de los orbitales tipo p_{xy} , son fundamentales para la SC de este compuesto [28]. Una posible explicación para el comportamiento de $T_C(P)$ que hemos encontrado en este trabajo, se basa en los estudios de estructura electrónica del MgB₂ bajo presión realizados por Kobayashi y Yamamoto [34]. Se sabe que la SC en este sistema binario está conectada con las bandas σ (un esquema ampliamente aceptado) situadas sobre el nivel de Fermi a lo largo de la línea $\Gamma - A$ de la zona de Brillouin. Los dos autores anteriores muestran, mediante cálculos de estructura de bandas, que cuando los parámetros a y c son reducidos ocurre una redistribución de portadores entre las bandas σ y π , dando como resultado, un decrecimiento de huecos en la banda σ [35]. Dado que la variación de los parámetros de red bajo presión es anisotrópica [36], la banda σ puede afectarse de manera distinta

5.4 Efectos de la Presión

dependiendo de si el ambiente es hidrostático o no.

Los estudios de difracción de neutrones a temperatura ambiente y bajo presión hidrostática (usando gas He), desde 0 hasta alrededor de 0.6 GPa [36], revelan que el parámetro c es 64% más compresible que el parámetro a . Sin embargo, se ha enfatizado que debido a esta anisotropía, y dado que las distancias B-B y Mg-B varían en formas diferentes, un ambiente no hidrostático puede alterar de manera distinta la estructura electrónica del MgB₂ [36]. Cabe mencionar también que no hay estudios de neutrones sobre la variación de estos parámetros por arriba de 0.6 GPa. Hemos dicho ya que los estudios teóricos de la estructura electrónica del MgB₂, sometido a diferentes ambientes de compresión [34], han mostrado que los dos ambientes de presión afectan de manera distinta la estructura de la banda electrónica al nivel de Fermi. *Bajo presiones hidrostáticas los cambios que sufre la estructura electrónica al nivel de Fermi son muy pequeños. No sucede así para el caso de ambientes no hidrostáticos. Bajo una compresión uniaxial a lo largo del eje c (sin presión catenaria a lo largo de los ejes a y b) la banda σ en la línea $\Gamma - A$ tiende a ser ocupada (a 50 GPa estaría completamente ocupada).* La densidad de estados al nivel de Fermi decrece mucho más bajo el ambiente no hidrostático. Además, la frecuencia fonónica de los modos de vibración E_{2g} aumenta casi de manera similar en ambos ambientes, ya que al aumentar los electrones de enlace σ , el enlace B-B se torna más fuerte, aunque inicialmente se puede elongar. Tal aumento en la frecuencia torna, posiblemente, más difícil el acoplamiento E-F. Consideremos los resultados del ambiente no-hidroestático. La ocupación de la banda σ significa que hay un incremento en el número de electrones en la banda del plano de boro. Dado que esta banda juega un papel importante en la SC del MgB₂, de acuerdo con la teoría del apareamiento E-F, la tendencia a ser ocupada conduciría a una disminución de T_c ; al disminuir la densidad de estados al nivel de Fermi, favoreciendo así la teoría BCS. En el caso de la teoría de huecos [37], la T_c debe disminuir cuando se añaden alrededor o más de un 10% de huecos a la banda σ , (para porcentajes menores, T_c incrementa con la presión y para porcentajes mayores la T_c disminuye). Tal cantidad de huecos podría generarse bajo presión tal como sucede en muchos superconductores cupratos de alta T_c , donde la concentración de huecos en los planos aumenta aproximadamente en un 10 % cuando se someten a una presión hidrostática de 1 GPa. Sin embargo, los calculos muestran que la banda tiende a ser ocupada (hay menos huecos) y por tanto, en este caso, no es posible explicar la disminución de T_c .

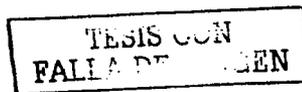
¿Cómo explicar el aumento en T_c que hemos observado bajo un ambiente no hidrostático?. De acuerdo con la teoría de SC por huecos, una disminución de la distancia B-B planar es esencial para un incremento de T_c , sin embargo, un incremento de electrones en la banda σ , por presión uniaxial en la dirección del eje c , da como resultado que los enlaces B-B planares únicamente se vuelvan más fuertes y no se sabe si en algún momento esto ocasione un disminución [34]. De manera distinta a la compresión uniaxial, la presión hidrostática disminuye directamente la distancia del enlace B-B y provoca un incremento de las frecuencias fonónicas, principalmente de los modos E_{2g} , pero sin afectar apreciablemente la densidad de estados al nivel de Fermi [34]. La importancia de esto radica en que, desde el punto de vista de la teoría E-F, son estos modos los que participan en la SC de este

compuesto, y es a través de ellos que tal ambiente puede estar modificando la T_C . La disminución de los enlaces B-B planares por compresión hidrostática provoca un aumento en la frecuencia de vibración de los modos E_{2g} y esto, en principio, debería incrementar T_C . Se sabe que bajo presión hidrostática T_C decrece linealmente. Cabe la posibilidad de que el aumento en la frecuencia fonónica sea de tal magnitud que afecte al acoplamiento E-F y, por tanto, T_C disminuya.

Otros estudios de la estructura electrónica bajo compresión uniaxial [38] revelan que manteniendo fijo el parámetro c , (y en nuestro caso esto puede estar sucediendo a presiones del orden de 0.5 GPa) un decrecimiento del parámetro a (que se traduce como un decrecimiento de los enlaces planares B-B) provoca que la banda σ tienda a ser desocupada, es decir, hay un incremento de huecos en la banda σ y esto, de acuerdo con la teoría de huecos (suponiendo que el incremento de huecos sea menor al 10%), significa un aumento de T_C . Tomando en cuenta las consideraciones anteriores creemos que la anomalía que hemos observado en $T_C(P)$ arriba de 0.5 GPa puede estar asociada con un comportamiento anómalo de los parámetros de red en el intervalo de presiones no hidrostáticas de 0.5 a 1.3 GPa. Es posible que en el intervalo de presión anterior, el efecto dominante de la presión sea el de disminuir las distancias intraplanares más que las interplanares. Tal efecto podría ser causado principalmente por esfuerzos cortantes o uniaxiales debido al ambiente de presión no hidrostático que hemos utilizado.

Bibliografía

- [1] E. Jones, R. E. Marsh, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1434 (1954).
- [2] J. Akimitsu, *et al.*, *Nature (London)* **410**, 63 (2001).
- [3] D. C. Larbaestier, *et al.*, *Nature* **410**, 186 (2001).
- [4] P. C. Canfield, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2423 (2001).
- [5] R. J. Cava, *Nature (London)* **410**, 23 (2001).
- [6] J. Kortus, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4656 (2001).
- [7] J. E. Hirsch, *Physica C* **364**, 37 (2001).
- [8] J. E. Hirsch, *Physics Letters A* **282**, 392 (2001).
- [9] W. N. Kang, *et al.*, *Applied Physics Letters* **79**, 982 (2001).
- [10] D. G. Hinks, H. Claus, J. D. Jorgensen, *Nature* **411**, 457 (2001).
- [11] S. L. Bud'ko, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1877 (2001).
- [12] T. Yildirim *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 037001-1 (2001).
- [13] J. E. Hirsch, *Phys. Rev. B* **55**, 9007 (1997).
- [14] J. M. An, W. E. Pickett, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4366 (2001).
- [15] Y. Kong, O. V. Dolgov, O. Jepsen, O. K. Anderson, *Phys. Rev. B* **64**, 020501-1 (2001).
- [16] P. Ravindran, *et al.*, *Phys. Rev. B* **64**, 224509 (2001).
- [17] A. K. Gangopadhyay, A. J. Schwetz, J. S. Schilling, *Physica C* **246**, 317 (1995).
- [18] J. S. Shuck, *et al.*, *Nature* **410**, 343 (2001).
- [19] P. C. Canfield, and G. W. Crabtree, *Science* **56**, 34 (2003).
- [20] H. Padmanabha *et al.*, *Journal of Low Temperature Physics* **12**, 387 (1973).



- [21] H. D. Yang *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 167003 (2001).
- [22] F. Bouquet, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 017001 (2001).
- [23] B. Lorenz, R. L. Meng, C. W. Chu, *Phys. Rev. B* **64**, 012507 (2001).
- [24] E. Saito, T. *et al.*, *Journal of Phys.: Cond. Matt.* **13**, 267 (2001).
- [25] M. Monteverde *et al.*, *Science* **292**, 75 (2001).
- [26] V. G. Tissen, *et al.*, *Physica C* **363**, 194 (2001).
- [27] T. Tomita, *et al.*, *Phys. Rev. B* **64**, 092505 (2001).
- [28] P. Bordel *et al.*, *Phys. Rev. B* **64**, 172502 (2001).
- [29] C. U. Jung *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 4157 (2001).
- [30] Y. Talcano *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2914 (2001).
- [31] S. L. Bud'ko *et al.*, *Phys. Rev. B* **63**, 220503 (2001).
- [32] W. N. Kang, *et al.*, *Science* **292**, 1521 (2001).
- [33] Wakatsuki *et al.*, *Japanese Journal of Applied Physics* **11**, 578 (1972).
- [34] K. Kobayashi, K. Yamamoto, *Journal of Physics Society Japanese* (2001).
- [35] I. Loa, K. Syassen, *Solid State Communications* **118**, 279 (2001).
- [36] J. D. Jorgensen, D. C. Hinks, S. Short, *Phys. Rev. B* **63**, 224522 (2002).
- [37] J. E. Hirsch and F. Marsiglio, *Phys. Rev. B* **64**, 144523 (2001).
- [38] W. Xiangang, *et al.*, *Phys. Rev. B* **65**, 012502 (2002).

Capítulo 5

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Sistemas nanoscópicos

En este capítulo presentamos los efectos que ejerce la presión sobre el transporte electrónico en uno de los interesantes sistemas alótrpos del carbono; los nanotubos. Antes, veremos sucintamente los diferentes materiales formados exclusivamente por átomos de carbono, destacando sus estructuras atómicas y algunas de sus propiedades más importantes.

5.1 Formas alotrópicas del carbono

El átomo que hoy día promete revolucionar la tecnología, y con ello nuestro *modus vivendi*, es el átomo de carbono. Su estructura atómica particular le permite unirse con átomos distintos o del mismo tipo en distintas configuraciones espaciales y conformar materiales con interesantes propiedades físicas y electrónicas. A los diferentes materiales conformados con únicamente átomos de carbono en diferentes arreglos se les denomina formas alotrópicas y el fenómeno es conocido como alotropía.

Hasta 1985, las únicas dos formas alotrópicas conocidas del carbono eran el grafito (del griego *grapho*-escribir) y el diamante. En el primero, los átomos de carbono están arreglados de tal modo que forman capas planas compuestas de hexágonos de carbono en las que cada átomo está conectado con otros tres y el ángulo entre dos carbonos es de 120 grados. Las capas, a su vez, están separadas por una distancia de 0.335 nm. Por otro lado, en la estructura del diamante, cada átomo está unido covalentemente a otros cuatro átomos cuyas posiciones son los vértices de un tetraedro y separados por una distancia de 0.156 nm con ángulos de 109 grados. Las diferencias notables en las propiedades físicas de estos compuestos tales como: dureza, solubilidad etc, se encuentran directamente relacionadas con la estructura cristalina de tales formas alotrópicas, así como con las fuerzas intermoleculares involucradas. De este modo, la fortaleza excepcional de la unión carbono-carbono y la estructura covalente interconectada en el diamante, rinden cuentas de su gran dureza. De igual forma, los enlaces débiles tipo *van der Waals* entre las capas hexagonales del grafito, lo hacen un material laminar suave. Desde el punto de vista de las propiedades de transporte de carga, el grafito y el diamante son también distintos:



Figura 5.1: Arreglo de los átomos de carbono en una molécula de C_{60} .

el grafito es un semi-metal y, por tanto, un conductor eléctrico (cada átomo está enlazado a otros tres, quedando un electrón sin enlace por átomo), mientras que el diamante es un semiconductor con una brecha energética prohibida grande. La no conductividad del diamante está relacionada con el esquema de enlace sp^3 de los átomos de carbono en la estructura cristalina. En las capas paralelas de grafenos los átomos se unen en un esquema de enlace sp^2 . Una sola capa de grafeno podría ser un semiconductor pero las interacciones entre capas lo hacen un semi-metal.

El hecho de que el carbono puede conformarse en un material laminar como el grafito sugiere que puede adquirir curvatura. En 1985, H. Kroto, R. Smalley y R. Curl [1], publicaron el descubrimiento de una nueva molécula de carbono; el C_{60} , una molécula compuesta por 60 átomos. Esta forma alotrópica del carbono recibió el nombre de *Buckminsterfullereno* en honor al arquitecto Richard Buckminster Fuller quién diseñó los primeros domos geodésicos.

El hecho de que las propiedades físicas de los materiales pueden cambiar notablemente cuando su tamaño se reduce a la escala de nanómetros (entre 1 y 1000 nm), pudiendo ser superiores a los de su contraparte de mayor tamaño, hace que los nanotubos de carbono sean de gran interés teórico y experimental.

5.2 Nanoestructuras de carbono

5.2.1 Fullerenos

La molécula de C_{60} es un ejemplo de la versatilidad de los átomos de carbono en la formación de enlaces. Desde el punto de vista geométrico, la molécula de C_{60} puede obtenerse a partir

5.2 Nanoestructuras de Carbono

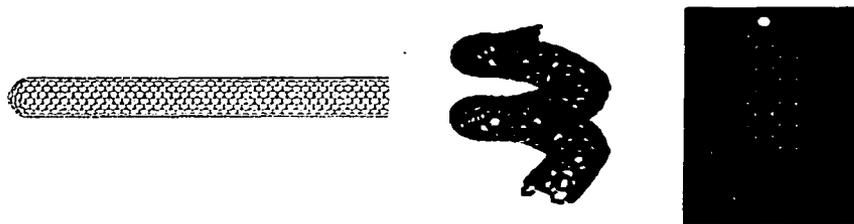


Figura 5.2: Arreglos estructurales de nanotubos de una sola capa.

de una hoja de grafito introduciendo anillos pentagonales de carbono. Si se introducen exactamente 12 anillos pentagonales, la estructura que se forma es una molécula con superficie cerrada; el C_{60} (ver Fig. 5.1). Más detalladamente, en el C_{60} los átomos están posicionados en los vértices de un icosaedro truncado. Esta forma, con 12 pentágonos y 20 hexágonos como caras, resulta similar a un balón de fútbol. Aparte del C_{60} existen muchas otras moléculas entre las cuales figuran: C_{70} , C_{76} y C_{84} cuya estructura involucra hexágonos y pentágonos. El fulereno más pequeño es la molécula de C_{20} , la cual no tiene hexágonos sino sólo 12 pentágonos, su síntesis es muy difícil ya que por ser el fulereno más pequeño, su superficie tiene mayor curvatura y una mayor tendencia a abrirse. El C_{20} es además muy reactivo por lo que tiende a combinarse con otros elementos para formar diferentes moléculas [2]. Conforme aumenta el número de átomos de carbono en una molécula, la superficie tiende a formar facetas o partes planas. Los fulerenos tienen diámetros que van desde los 7-15 Å (6-10 veces el diámetro de un átomo). En términos atómicos son moléculas grandes, pero son pequeñas cuando se comparan con moléculas orgánicas.

Por otro lado, es posible añadir átomos diferentes tanto en la superficie como dentro de las moléculas de carbono (confinamiento), con lo cual se pueden crear una gama de nuevos compuestos con propiedades físicas y electrónicas interesantes. Por ejemplo, al añadir tres átomos alcalinos por cada C_{60} , el material resultante; A_3C_{60} ($A = K, Rb, Cs, Na$), es un superconductor con una T_c entre 10-40 K dependiendo del tipo de átomo alcalino. Aparte de los fulerenos existe otra estructura con carbonos; los nanotubos, cuyo descubrimiento ha estimulado la investigación a escala mundial.

5.2.2 Nanotubos

Los nanotubos de carbono son estructuras formadas a partir de grafenos (capas gráficas) que pueden estar abiertos o cerrados en sus extremos con tapas que contienen anillos pentagonales (ver Fig. 5.2). Este arreglo singular de átomos de carbono fue descubierto en 1991 por el microscopista Japonés, Sumio Iijima [3], al estudiar el material depositado

en un cátodo durante la síntesis de fulerenos por evaporación en arco. Investigaciones posteriores revelaron que los nanotubos podían producirse en bulto variando las condiciones de la evaporación por arco. Estos hallazgos prepararon el terreno para una explosión de investigación sobre sus propiedades físicas y químicas (algunas características son listadas en la tabla I [4]).

Propiedad	SWNT	Comparación
Tamaño	0.4 a 1.8 nm de diámetro	La litografía de haz electrónico puede crear líneas de 50nm de ancho
Densidad	1.33 a 1.4 gr/cm ³	LA densidad del aluminio es de 2.7 gr/cm ³
Fuerza tensil	En el rango de TPa	Las aleaciones de acero de alta resistencia se rompen alrededor de 2GPa
Resiliencia	Pueden doblarse a grandes ángulos y volver a su estado normal sin daño	Los metales y las fibras de carbono se fracturan ante similares esfuerzos
Capacidad conductora	Estimada en mil millones de amperes por cm ²	Los alambres de cobre se funden al conducir un millón de amperes por cm ²
Emisión de campo	Pueden activar fósforos con 1 a 3 voltios con los electrodos espaciados una micra	Las puntas de molibdeno requieren campos de 50 a 100 voltios/m y tienen tiempos de vida muy limitados
Transmisión de calor	Se predice que es tan alta como 6000 W/mK a T ambiente	El diamante casi puro transmite 3320 W/mK
Estabilidad térmica	Estable aún a 2800 C en el vacío y 750 °C en aire	Los alambres metálicos en microchips funden entre 600 y 1000 °C

Tabla I

Un acontecimiento fundamental en el desarrollo de los nanotubos de carbono fue la síntesis, en 1993, de nanotubos de una sola capa (SWNT single walled nanotubes). El método standard de preparación utiliza evaporación por arco con la cual se producen únicamente tubos multicapas (MWNT multi walled nanotubes) como los descubiertos por Iijima. La adición de metales tales como el cobalto (como catalizador) a los electrodos de grafito, resulta en la formación de nanotubos de una sola capa. La disponibilidad de este tipo de estructuras mucho más simples colocó a los experimentalistas en la posición de



Figura 5.3: Los tres tipos de arreglos estructurales: zig-zag, quiral, y arm-chair de nanotubos de carbono.

probar las predicciones teóricas acerca de las propiedades electrónicas de estos singulares sistemas.

Un método alternativo de preparar los nanotubos de una sola pared emplea la vaporización por láser. Con esta técnica pueden sintetizarse SWNTs con diámetros altamente uniformes. Los tubos creados de este modo tienen una fuerte tendencia a formar cuerdas (ropes) alineadas. En un descubrimiento reciente, Wang y colaboradores [5], sintetizaron nanotubos de pared sencilla aproximadamente de 0.4 nm de diámetro dentro de una zeolita (contenedor). Tales nanotubos, que son los más delgados que se pueden sintetizar, muestran una transición al estado superconductor a una temperatura de 20 K en medidas de magnetización [6]. Debido a los canales altamente uniformes y alineados dentro de la zeolita, los SWNTs así formados, están aislados unos con otros constituyendo un sistema unidimensional casi ideal. Signos de superconductividad han sido también observados en cuerdas de nanotubos tipo sillón [7], a una temperatura de 0.55 K. Los estudios teóricos han sugerido un acoplamiento intertubular entre nanotubos [8] para explicar el comportamiento superconductor observado por Kociak *et al.* [7], en lugar de un mecanismo electrónico propuesto por Tang *et al.*, [6] a partir de sus experimentos en nanotubos estrechos. El avance en la investigación de estos sistemas es tal que, actualmente, es posible hacer estudios sobre un nanotubo aislado [9], sin embargo, el origen de la SC en estos sistemas es todavía un tema en discusión. En este capítulo describimos nuestros estudios experimentales en SWNTs usando altas presiones con la celda de diamantes.

5.3 Características estructurales y electrónicas

Los nanotubos de una sola capa tienen muchas propiedades interesantes; ellos pueden ser metálicos o semiconductores dependiendo del diámetro, así como de la helicidad de la capa de grafeno (la forma en que la red hexagonal de grafito se encuentra orientada con respecto al eje del tubo) [10, 12]. Dicho de otro modo, las propiedades electrónicas y de transporte en SWNTs dependen de la quiralidad (aspecto geométrico) [13], un término acuñado para referirse a un objeto que no se superpone a su imagen de espejo. Las diferentes formas en que una capa de grafito puede enrollarse para formar un nanotubo son: arreglo tipo sillón (*arm-chair*), *quiral*, y *zig zag* [13] (ver Fig. 5.3).

La estructura de los nanotubos puede ser descrita por un vector quiral (n, m) , donde n y m son enteros de la ecuación $\mathbf{R} = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2$ (ver Fig. 5.4). Los vectores \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 quedan determinados por los nodos a segundos vecinos más cercanos de un hexágono. Supongamos que el nanotubo es desenrollado para formar un plano o capa de grafeno. De acuerdo con la figura 5.4, si uno corta la capa a lo largo de las dos líneas azules y luego hace coincidir los extremos, (átomos **A** y **B**) enrollando a través de la línea roja, formaremos de nuevo una estructura cilíndrica; tal nanotubo recibe el nombre de quiral (no se superpone sobre su imagen de espejo). Si partimos del átomo **A** y enrollamos a través de la línea amarilla que corta por la mitad a varios hexágonos, formaremos un nanotubo tipo *arm-chair*. Si el enrollado se realiza a través de la línea correspondiente al vector $n\mathbf{a}_1$, el nanotubo formado será de tipo *zig-zag*. Cuando el vector quiral \mathbf{R} está en la dirección de la línea amarilla, se dice que el ángulo de enrollamiento θ es cero. Este ángulo se forma con \mathbf{R} y la línea *armchair*. Si $\theta = 30^\circ$, entonces el tubo es llamado *zig-zag*, y cuando $0^\circ < \theta < 30^\circ$ entonces se tiene un tubo *quiral*. El diámetro de un nanotubo de cualquier tipo está relacionado con las componentes del vector quiral (n, m) por la relación: $d = a\sqrt{3}(n^2 + m^2 + nm)^{1/2}/\pi$, donde a es la distancia del enlace C-C más corto en la capa de grafeno (1.42 Å).

Los nanotubos denominados *arm-chair*, vector quiral (n, n) tienen enlaces perpendiculares al eje longitudinal y cadenas de hexágonos a lo largo del tubo. Estos tubos tienen un comportamiento metálico en sus propiedades de transporte electrónico. Los tubos con geometría tipo *zig-zag*, vector quiral $(n, 0)$, tienen enlaces de carbono paralelos al eje longitudinal y otros que zigzaguean a través de cualquier circunferencia del tubo. Este tipo de tubos tiene dos comportamientos: son metálicos cuando $n/3$ resulta un número entero y semiconductores cuando no [12, 14]. Por último, los tubulenos que no pertenecían a los dos tipos anteriores son llamados *quirales* y su comportamiento es típico de semimetales; conductores eléctricos regulares. En general, un nanotubo será metálico cuando el cociente $(n-m)/3$ es un número entero. Cabe mencionar que hoy día, dentro de la parte experimental, no es posible sintetizar un tipo específico de nanotubo previamente seleccionado y, por tanto, las muestras poseen una mezcla de propiedades eléctricas que reflejan una variedad de diferentes tipos de tubos en su contenido.

La relación entre la quiralidad de los nanotubos y sus propiedades electrónicas ha sido objeto de una gran cantidad de estudios teóricos [13, 15, 16, 17]. Los estudios de estructura electrónica han revelado que la topología de la densidad de estados electrónicos $N(E)$, en

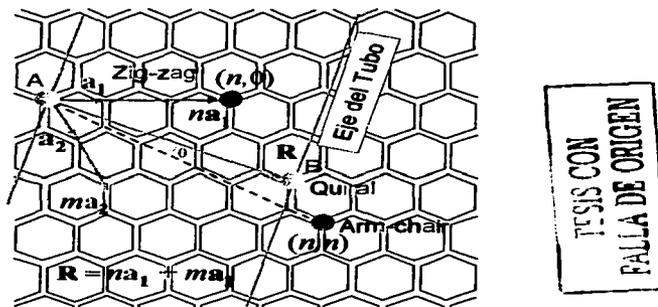


Figura 5.4: Capa de grafeno en la que se indica como encontrar el vector quiral, así como los formas en que se generan los diferentes tipos de nanotubos.

nanotubos quirales, es similar a la de los nanotubos tipo *zig-zag* y *armchair* [15]; es decir, no es afectada apreciablemente por la quiralidad. Cálculos *ab-initio* han revelado que la $N(E)$ posee dos picos o máximos principales cercanos al nivel de Fermi (ver Fig. 5.5) [17]. En tubos metálicos, la parte plana cercana E_F depende del diámetro del tubo y en mucho menor grado de la quiralidad. La relación entre el diámetro y los picos principales todavía no es clara. Cuando se tienen impurezas magnéticas, tales como cúmulos de Co en SWNTs metálicos, la $N(E)$ muestra también un pico estrecho cercano al nivel de Fermi [18]. Cabe mencionar sin embargo, que la forma en que las impurezas magnéticas se acoplan con los nanotubos es aún desconocida.

En los materiales conductores, el transporte electrónico es generalmente bien descrito por la teoría de Líquido de Fermi la cual asume que los estados de energía de los electrones, cercanos al nivel de Fermi, no son alterados cualitativamente por las interacciones de Coulomb. Sin embargo, cuando se tienen sistemas unidimensionales como es el caso de los nanotubos, aún las interacciones de Coulomb más débiles pueden causar fuertes perturbaciones. El sistema resultante es conocido como líquido de Luttinger (LL) y es distinto a su contraparte en dos y tres dimensiones. El líquido de Luttinger es un modelo para describir un sistema unidimensional de electrones interactuantes [19] caracterizado por un parámetro g el cual mide la magnitud de la interacción entre electrones. Valores $g \ll 1$ indican interacciones repulsivas fuertes, mientras que $g=1$, representa a un gas de electrones no interactuantes. Es importante señalar también que tal líquido se caracteriza por la ausencia de cuasipartículas de Landau, una separación de carga-espín, supresión de la densidad de estados electrónicos e interacciones que se manifiestan como variaciones a

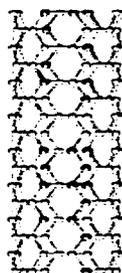
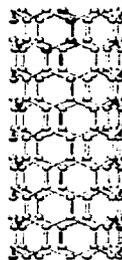
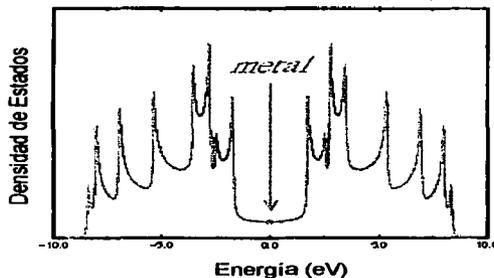
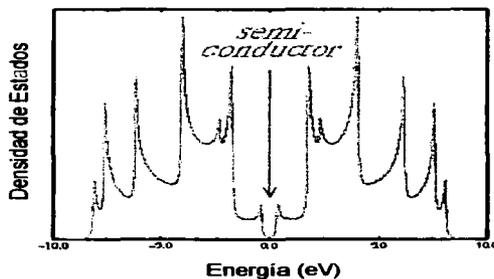
**TESTS CON
FALLA DE ORIGEN****Nanotubo Armchair (5,5)****Nanotubo Zigzag (7,0)**

Figura 5.5: DOS para diferentes tipos de SWNT [17].

la potencia en las propiedades de transporte. Mostramos, a continuación que una de las propiedades de transporte electrónico, la resistencia eléctrica, de nuestras muestras con nanotubos presentan el comportamiento tipo LL a presión ambiente y comportamientos electrónicos complejos a bajas temperaturas al ser sometidos a condiciones de alta presión.

5.4 Nanotubos bajo presión

En esta sección describimos nuestro estudio experimental en nanotubos de una sola pared. Hemos realizado medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura y la presión, tanto en SWNTs cerrados como en SWNTs abiertos. La motivación principal involucró el hecho de que recientemente se ha reportado superconductividad en SWNTs aislados y de diámetros muy pequeños[6], pero también en cuerdas (ropes) de SWNTs tipo *armchair* a temperaturas cercanas a 0.55 K [7]. Si la SC en estos sistemas es por acoplamiento intertubular [8] o por un mecanismo electrón-fonón [6], es un problema en el que los experimentos con altas presiones pueden darnos pistas para identificar uno u otro mecanismo. Nuestros experimentos revelan diferentes comportamientos electrónicos tales como, líquido de Luttinger, efecto tipo Kondo y superconductividad.

5.4.1 Acerca de las muestras utilizadas

Los SWNTs que hemos estudiado se obtuvieron de la corporación MIER (Materials and Electrochemical Research Corp.). Para sintetizarlos utilizan un arco con electrodos de carbono en la presencia de un metal como catalizador. El diámetro promedio de los nanotubos oscila entre 0.7 y 1.2 nm, con longitudes entre 2 a 20 μm . La muestra con nanotubos cerrados fue sometida al siguiente tratamiento de limpieza¹. Calentamiento a 300 °C, dispersión ultrasónica en ácido clorhídrico y reflujó por 4 horas a 100 °C. Paso siguiente, los nanotubos fueron lavados en agua destilada (95 % grado espectrofotométrico) y filtrados a través de una membrana con tamaño de poros de 0.2 μm . El resultado de este proceso es una muestra en forma de capa la cual posteriormente es secada a 100 °C por 2 horas.

Para abrir los nanotubos los sometimos a un tratamiento químico en ácido nítrico de acuerdo con el método reportado por Tsang *et al.* [20]; una muestra de 50 mg de SWNTs cerrados, tal como se obtiene de MIER, se coloca en 150 ml de ácido nítrico concentrado (70% Aldrich). Posteriormente, la solución es sometida a un reflujó por 5 horas y una vez enfriada se decanta y los residuos se lavan en alcohol. Este procedimiento asegura que el 90 % de los nanotubos cerrados se abren sin ser atacados en la superficie. Como paso final se hace un filtrado a través de una membrana con tamaño de poro de 0.2 μm para obtener una muestra en forma de estera o tapete (mats), la cual se seca a 100 °C por 2 horas en vacío dinámico. Los cuatro paneles de la Fig. 5.6 son fotografías de microscopía por

¹La preparación para medidas de transporte a alta presión fue hecha en los laboratorios del Cinvestav Mérida por J. A. Azucena.

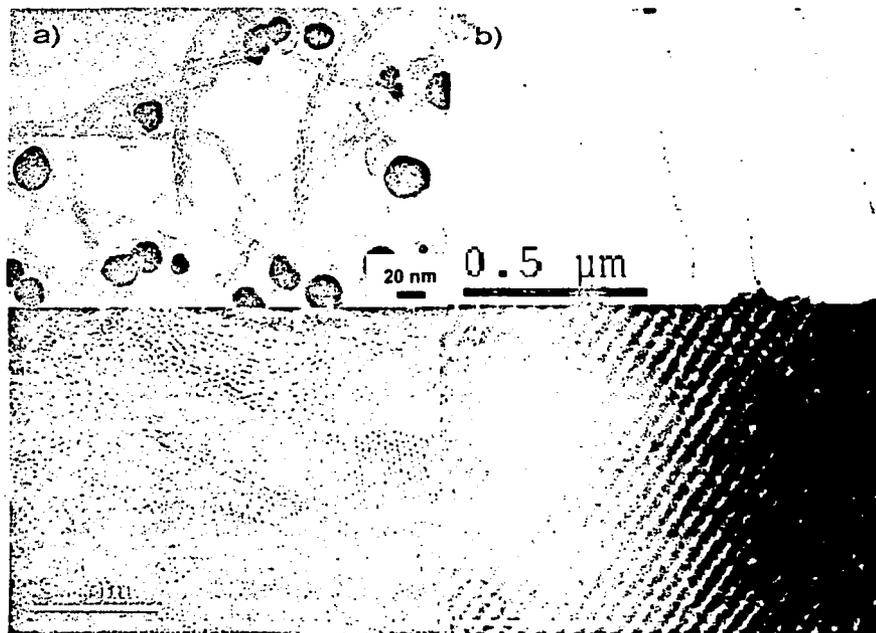
**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Figura 5.6: Fotografías por microscopía de transmisión de electrones de los nanotubos de carbono SWNT cerrados utilizados en este trabajo. Los puntos negros corresponden a impurezas, mayoritariamente de Co, utilizadas como catalizadores.

transmisión de electrones de una de las muestras con nanotubos cerrados. El recuadro a) presenta una fotografía con resolución de 20 nm de los nanotubos tal y como los produce la Corporación MER. En esta figura se distinguen los nanotubos de carbono así como las impurezas metálicas (elementos de transición) utilizadas como catalizadores. Con una resolución de 0.5 μm , la fotografía b) muestra a los SWNTs después del tratamiento de limpieza al que los sometimos, puede notarse que la cantidad de impurezas disminuye. En la Fig. c) se muestra una resolución atómica de los SWNTs, el análisis de los puntos negros dentro del área de los tubos reveló que son partículas de Co con radio aproximado de 3 nm. El contraste de los puntos negros en la figura anterior podría indicar que algunas impurezas están situadas dentro o detrás de los tubos. Finalmente, en el recuadro d) se observa a los SWNTs en resolución atómica.

Las impurezas que se encontraron en nuestras muestras responden al hecho de que los nanotubos fabricados por MER contienen diferentes cantidades de Co, Ni, o Fe utilizados como catalizadores en la formación de los tubos. En los SWNTs cerrados sometidos al proceso de limpieza con ácido clorhídrico encontramos, mediante la técnica WDX/EDX (Wavelength Dispersive X-ray Detectors/Energy Dispersive Spectrometer), impurezas magnéticas tales como Co, Ni y Fe en porcentajes atómicos de 0.40, 0.12 y 0.03, respectivamente. Los puntos negros de la Fig. 5. 6 indican partículas de impurezas magnéticas, principalmente de Co cuyos diámetros varían. En las muestras con nanotubos abiertos los porcentajes de impurezas magnéticas son más pequeños, es decir, las impurezas disminuyen debido al tratamiento en ácido nítrico concentrado pero sin llegar a desaparecer completamente.

En el aspecto estructural, cabe señalar que la quiralidad de los nanotubos que hemos utilizados es arbitraria. A continuación presentamos los estudios que hemos hecho tanto en nanotubos cerrados como en abiertos sometidos a altas presiones.

5.4.2 Efectos de la presión

Cada medición de $R(T)$ en función de la presión se realizó desde temperatura ambiente hasta 1.6 K. La curva $R(T)$ a presión atmosférica fue determinada separadamente en un magnetómetro tipo PPMS (Physical Properties Measurements System). El panel principal de la Fig. 5.7 muestra el comportamiento general de las curvas normalizadas $R(T)/R(50\text{ K})$ a distintas presiones en SWNTs cerrados en sus extremos las cuales contienen impurezas magnéticas, defectos y desorden. A presión atmosférica (ver recuadro 5.7a), la curva revela un comportamiento tipo semiconductor, pero su variación se ajusta a una curva del tipo $R \sim T^{\beta}$, con $\beta \sim 0.675$, un valor cercano al valor $\beta = 0.6$ predicho teóricamente para un sistema electrónico unidimensional, en particular, un nanotubo con impurezas que se comporta como un líquido de Luttinger [10]. Del valor de β anterior hemos encontrado que el parámetro de Luttinger g adquiere una magnitud de $g \sim 0.2$, la cual es cuantitativamente consistente con el valor predicho para un sistema electrónico unidimensional con impurezas magnéticas, para el cual $\beta = (1 - g)/2$ [10]. Medidas hechas sobre muestras diferentes del

TESIS CON
FALTA DE
EN

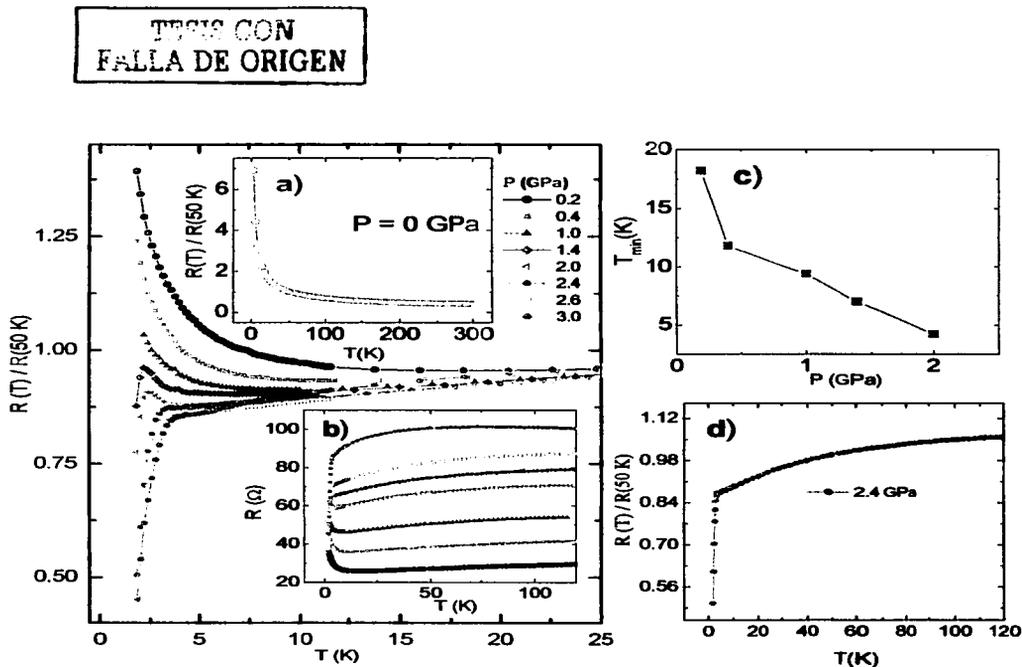


Figura 5.7: (Panel principal). Los distintos comportamientos que adquiere $R(T)$ normalizada a 50 K en nanotubos cerrados como función de la presión. (a) Curva $R(T)$ a presión atmosférica (b) Curvas $R(T, P)$ sin normalizar. (c) Evolución del mínimo en $R(T)$ con la presión. (d) Una vista ampliada de $R(T)$ a 2.4 GPa, note la transición abrupta.

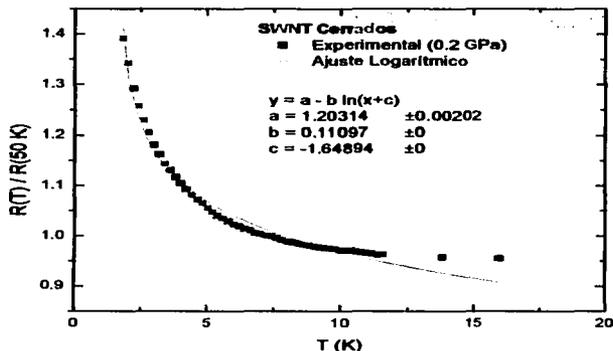


Figura 5.8: Ajuste logarítmico de la curva $R(T) / R(50 K)$ a 0.2 GPa en la parte de bajas temperaturas ($T < T_{min}$).

mismo tipo de nanotubos revelaron cualitativamente el mismo comportamiento de $R(T)$ con valores de β similares.

El comportamiento tipo líquido de Luttinger lo hemos observado en todas las medidas que hicimos a presión ambiente. Sin embargo, considerando las curvas $R(T)$ en el régimen de alta presión, observamos que este comportamiento electrónico es alterado, a diferencia de otros autores que señalan que el comportamiento persiste aún bajo presión [11].

En el recuadro (b) de la Fig. 5.7 graficamos el comportamiento de $R(T)$ con el incremento de la presión. Se observa que a temperatura ambiente el valor de la resistencia incrementa con la presión, lo que hemos asociado con multi-deformaciones intertubulares. Esto responde al hecho de que en nanotubos tipo *zig-zag*, sometidos a una deformación a temperatura ambiente, la conductancia disminuye [21].

En todas las curvas $R(T, P)$ que hemos medido notamos tres tendencias con ligeros cambios de muestra a muestra. Estas tendencias, de acuerdo con la figura 5.7, se describe a continuación. 1) A bajas presiones (menores que 0.2 GPa) la curva $R(T)$ presenta un comportamiento tipo semiconductor. 2) Para presiones desde 0.2 GPa y hasta alrededor de 2.0 GPa, en $R(T)$ surge un mínimo alrededor de 17 K. La temperatura que identifica al

mínimo, T_{min} , decrece con la presión como se muestra en el recuadro c) de la figura 5.7. Además, para temperaturas menores que T_{min} , la curva varía logarítmicamente (ver Fig. 5.8), una característica típica de un comportamiento tipo Kondo. 3) A una presión de 2.4 GPa, la curva $R(T)$ adquiere un comportamiento casi metálico y, a bajas temperaturas, sufre un cambio brusco (alrededor de 3 K), donde la resistencia decrece precipitadamente sugiriendo fuertemente una transición de tipo superconductor. En la Fig. 5.7d) mostramos una vista ampliada de la curva a 2.4 GPa.

El comportamiento general, tanto para SWNT cerrados como abiertos, cambia tan pronto se aplica una presión externa. Los diferentes procesos que pueden estar modificando las características electrónicas de la muestras bajo presión son: deformación intertubular, orientación aleatoria de los nanotubos y cambio de enlace sp^2 a sp^3 debido a cambios de curvatura como se explica más adelante. Dado que la muestra está formada por muchos nanotubos, creemos que los SWNTs son presionados de forma diferente dependiendo de su orientación y de cuán compacta es la muestra. Los procesos de conducción electrónica cambian al modificar los enlaces con la presión, de este modo, los mecanismos de conducción electrónica en la capa de nanotubos reflejan, al menos cualitativamente, lo que está ocurriendo en un sólo nanotubo [22].

La característica tipo Kondo que hemos observado en los nanotubos cerrados ha sido también observada en los nanotubos abiertos, como se muestra más adelante. En los SWNTs cerrados la temperatura correspondiente al mínimo en $R(T)$ evoluciona con la presión, decreciendo rápidamente para luego desaparecer alrededor de 2.4 GPa. En la Fig. 5.7c) mostramos la evolución del mínimo en las curvas $R(T, P)$ como función de la presión. Se sabe que la influencia de los cúmulos de Co , y otras impurezas magnéticas sobre los espines de los electrones de conducción en los nanotubos, afectan fuertemente sus propiedades de transporte eléctrico conduciendo a un comportamiento anómalo en las curvas $R(T)$ [23].

En nuestros experimentos hemos notado siempre un rápido decrecimiento en la resistencia a bajas temperaturas cuando el mínimo en $R(T)$ desaparece. En la figura 5.9, presentamos otro conjunto de medidas en SWNTs cerrados. Las curvas de resistencia normalizada a 50 K alcanzan valores pequeños, menores que 0.1 a bajas temperaturas. Observamos también que la resistencia a altas temperaturas se incrementa con la presión (recuadro 5.9a), así como la presencia de un mínimo a 0.4 GPa (recuadro 5.9b). En general, para SWNT cerrados, el valor mínimo (a bajas temperaturas) de la resistencia normalizada a 50 K puede ser tan bajo como 0.2 y 0.5.

En la Fig. 5.10 mostramos como la presión afecta la curva $R(T)$ para los SWNTs abiertos. En estos últimos ocurre la misma tendencia en el comportamiento $R(T)/R(50 K)$ bajo presión, pero los valores que alcanza a bajas temperaturas no son tan pequeños como los que se encuentran en los SWNTs cerrados. Los valores de $R(1.6 K)/R(50 K)$ de SWNTs abiertos y en diferentes presiones se sitúan entre 0.9 y 0.57. En el recuadro 5.10a) se observa la curva $R(T)$ a presión atmosférica de los SWNTs abiertos, el cual es similar para los SWNTs cerrados. Al aplicar presión, nuevamente emerge un mínimo

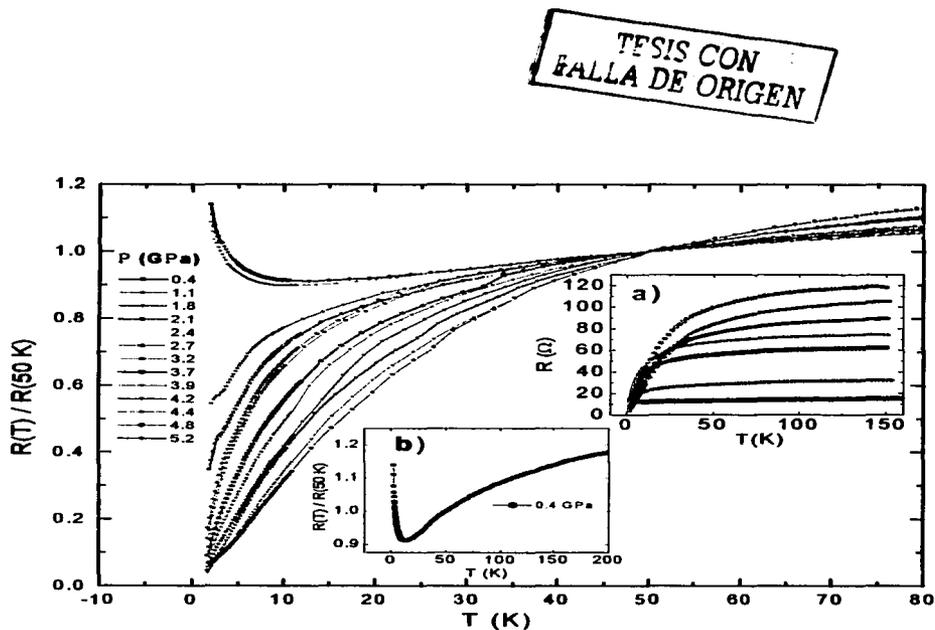


Figura 5.9: Resistencia normalizada vs temperatura (R - T) desde 80 K hasta 1.6 K en SWNT cerrados desde 0.4 hasta 5.2 GPa. (a) Comportamiento general de una selección de curvas R - T desde 150 a 1.5 K a diferentes presiones; note que el valor de R incrementa con la presión. (b) Curva normalizada correspondiente a 0.4 GPa, donde aparece el mínimo.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

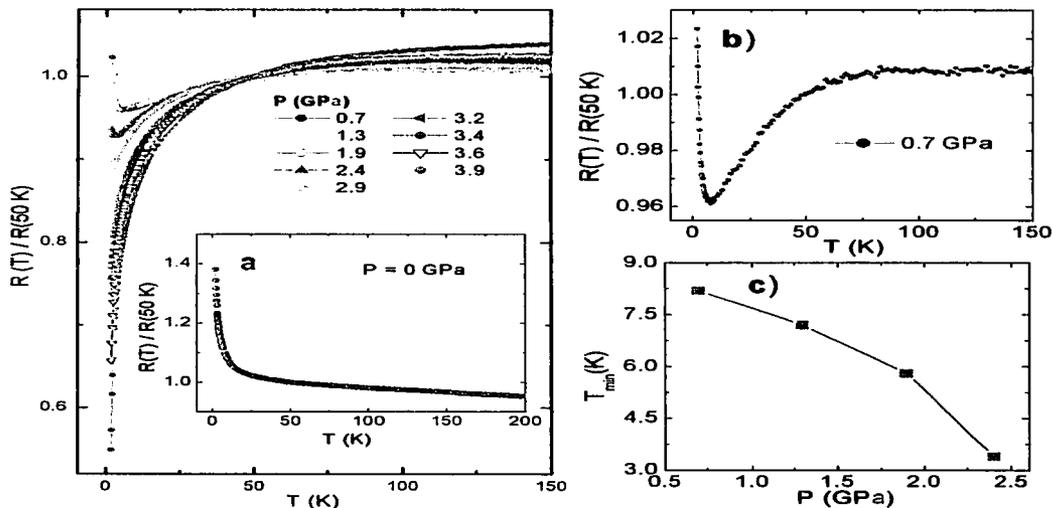


Figura 5.10: $R(T)$ a diferentes presiones en SWNT's abiertos. (a) Resistencia normalizada vs temperatura a presión atmosférica. (b) Una vista ampliada de la curav R - T a 0.7 GPa donde aparece el mínimo. (c) Variación de la temperatura correspondiente al mínimo como función de la presión.

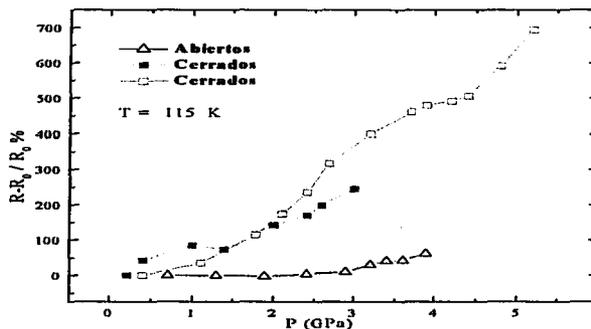


Figura 5.11: La tendencia que adquiere la resistencia eléctrica de los SWNTs cerrados y abiertos cuando son sometidos a diferentes presiones a una temperatura de 115 K.

(recuadro 5.10b), el cual desaparece a presiones ligeramente mayores que 2.4 GPa, similar a como sucede en los SWNTs cerrados. Existe también un decrecimiento del mínimo con la presión (fig 5.10c). Este comportamiento, de la dispersión Kondo bajo presión, podría estar también asociado a un decrecimiento en la densidad de estados electrónicos, como ha sido predicho teóricamente para los SWNTs abiertos [24].

Otro aspecto interesante es que en todas nuestras mediciones la resistencia eléctrica en cada una de las muestras siempre incrementa con la presión. La Fig. 11 presenta la tendencia general de la curva $R(P)$, tomada por ejemplo a 115 K, tanto para SWNTs cerrados como abiertos. La figura presenta, para efectos de comparación, el porcentaje de cambio $\Delta R/R_0$ versus presión (R_0 es la resistencia a la presión más baja aplicada) para ambos tipos de SWNTs. Puede notarse que la resistencia siempre tiende a incrementarse con la presión, con un aumento más rápido en los SWNTs cerrados. Que el porcentaje de cambio $\Delta R/R_0$ sea mayor en los SWNTs cerrados que en los abiertos puede estar asociado al hecho de que la deformación por acoplamiento entre tubos produce un cambio mayor en la curvatura de los primeros, debido a la influencia de los extremos sellados, que en los segundos. Maiti *et al.* [21] han explicado que más allá de un punto crítico, varios átomos de carbono se enlazan con híbridos sp^3 de tal forma que electrones deslocalizados quedan en estados localizados. La aplicación de presión tanto en SWNTs cerrados como en abiertos

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

tiene el efecto de distorsionarlos elípticamente formando enlaces covalentes en puntos de alta curvatura mediante híbridos sp^3 (posiblemente con un enlace libre), un efecto que es mayor en SWNTs cerrados [9, 25].

La presión puede modificar las propiedades de transporte intrínsecamente o mediante el acoplamiento entre tubos. En nuestro caso, mediante la aplicación de presión hemos provocado una transición electrónica en los SWNTs, de un estado tipo semiconductor hacia uno posiblemente superconductor, pasando por un estado de tipo metálico, en el que las impurezas magnéticas desempeñan un papel importante. Se sabe que las propiedades de transporte electrónico de los SWNTs son influenciadas fuertemente por la presencia de impurezas metálicas (metales de transición) utilizadas como catalizadores para estimular el crecimiento [23]. A presión atmosférica, la curva $R(T)$ sigue un comportamiento no metálico, es decir, incrementa al disminuir la temperatura sin mostrar comportamiento tipo Kondo. Posteriormente, la presión estimula el surgimiento de un comportamiento tipo Kondo, cuya temperatura que lo caracteriza, disminuye con la presión tanto en SWNTs cerrados como en abiertos. Esto puede explicarse considerando el trabajo teórico de Fiete *et al.* [26], los cuales abordan dos modelos; uno con ferromagnetismo itinerante y el otro con ferromagnetismo localizado. En ambos casos se simulan pequeños cúmulos ferromagnéticos adsorbidos en una superficie metálica, simulando así cúmulos de Co en SWNTs metálicos. En el primer caso consideran que el magnetismo del cúmulo de Co es de naturaleza muy itinerante (electrones s , p y d delocalizados), ya que el Co en bulk es un ferromagneto con banda itinerante; En el caso localizado, el ferromagnetismo es descrito en términos de momentos locales (electrones d localizados y electrones s y p deslocalizados). Con ambos modelos derivan expresiones para el acoplamiento Kondo y encuentran que tal acoplamiento es inversamente proporcional al espín total S_T del cúmulo ferromagnético y directamente proporcional al tamaño del mismo. Muestran también que el efecto Kondo está asociado a fluctuaciones del espín total del cúmulo las cuales son suprimidas como $1/S_T$ al aumentar el tamaño del cúmulo. De este modo, la temperatura Kondo disminuye cuando el tamaño de los cúmulos magnéticos incrementa [26]. Aquí es importante señalar el trabajo realizado por Odum *et al.* [27], quienes muestran que las partículas de Co situadas sobre nanotubos que se comportan como tipo semiconductor no presentan un pico de resonancia Kondo en la densidad de estados al nivel de Fermi. Tal pico aparece, sin embargo, cuando se tiene un nanotubo metálico (además, al aumentar el tamaño de los cúmulos de Co desde 0.5 hasta 1 nm, el pico de resonancia se ensancha y luego desaparece para un cúmulo de tamaño 1 nm) Estos hechos, según ellos, enfatiza la necesidad de electrones de conducción del material huésped (los nanotubos) para interactuar con los cúmulos de Co magnéticos y, de este modo, dar origen a la resonancia Kondo. Tales conclusiones favorecen nuestros resultados dado que, a presión ambiente, nuestros muestras se comportan como tipo semiconductor pero, bajo presión, tienden a comportarse como metálicas o casi-metálicas apareciendo por tanto el efecto Kondo. Experimentalmente el efecto de la presión, creemos, es acercar los cúmulos de Co los cuales a presión ambiente casi no interactúan, sin embargo, para presiones pequeñas podrían acoplarse antiferromagnéticamente favoreciendo un estado Kondo. Al aumentar la presión el acoplamiento entre cúmulos podría tornarse

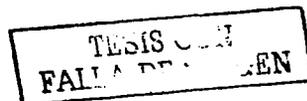
ferromagnético provocando así la disminución de la temperatura Kondo. La presencia del efecto Kondo requiere de impurezas magnéticas muy pequeñas. Las muestras que hemos estudiado contienen impurezas magnéticas de diferentes tamaños, por lo cual no sabemos realmente el papel que desempeñan los cúmulos más grandes en dicho efecto.

Por otro lado, la transición hacia el estado posiblemente superconductor es bastante amplia, lo cual es un efecto típico para sistemas de baja dimensión [28]. Teóricamente se ha mostrado que el radio de los nanotubos es un parámetro vinculado al comportamiento electrónico de los nanotubos [12]. Esto último concuerda con el hallazgo de SC a presión atmosférica en nanotubos de radio 0.4 nm, la dimensión radial más pequeña para un nanotubo [6]. Dado que en nuestro caso, el radio de los nanotubos que hemos empleado es mayor que 0.4 nm, creemos que la tendencia que presentan los SWNTs hacia un estado superconductor al estar bajo presión, puede estar favorecida por la distorsión de los radios tubulares, así como también, por el decrecimiento de la temperatura Kondo.

TESIS COM
FAL EN

Bibliografia

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [2] C. Piskoti, J. Yager and A. Zettl, *Nature* **393**, 771 (1998).
- [3] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [4] P. G. Collins, P. Avouris, *Scientific American* **283**, (6), 38 (2000).
- [5] N. Wang *et al.*, *Nature* **408**, 50 (2000).
- [6] Z. K. Tang, *et al.*, *Science* **292**, 2162 (2001).
- [7] M. Kociuk, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2416 (2001).
- [8] A. Sécéski, L. G. Caron, C. Bourbonnais, *Phys. Rev B* **65**, 140515 (2002).
- [9] B. D. Minot, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 156401 (2003).
- [10] L. C. Kane, L. Balents, M. P. A. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5086 (1997).
- [11] B. P. Chen, *et al.*, *Mater. Res. Soc. 2002 Spring Meeting. Polymer Nano-composites*, San Francisco, CA, (2002).
- [12] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1579 (1992).
- [13] T. W. Odum, J. L. Huang, P. Kim, C. M. Lieber, *Nature* **391**, 62 (1998).
- [14] R. Saito, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2204 (1992).
- [15] J. C. Charlier, Ph. Lambin, *Phys. Rev. B* **57**, 15037 (1998).
- [16] L. C. Venema, *et al.*, *Science* **283**, 52 (1999).
- [17] C. T. White, J. W. Mintmire, *Nature* **394**, 29 (1998).
- [18] W. Feng, J. L. Zhu, H. M. Chen, *Phys. Rev. B* **67**, 125410 (2003).
- [19] J. Voit, *Rep. Prog. Phys.* **58**, 977 (1995).
- [20] S. C. Tsang *et al.*, *Nature* **372**, 159 (1994).



- [21] A. Maiti, A. Svizhenko, M. P. Anantram, Phys. Rev. Lett. **88**, 126805 (2002).
- [22] J. E. Fischer, *et al.*, Phys. Rev. B **55**, R4921 (1997).
- [23] L. Grigorian, *et al.*, Phys. Rev. B **60**, 11309 (1999).
- [24] S. Suzuki, *et al.*, Phys. Rev. B **66**, 035414 (2002).
- [25] T. Yildirim, O. Gülseren, C. Kılıç, and S. Ciraci, Phys. Rev. B **62**, 12648 (2000).
- [26] G. A. Fiete, *et al.*, Phys. Rev. B **66**, 024431 (2002).
- [27] T. W. Odom, Jin-Lin Huenag, C. L. Cheung, C. M. Lieber, Physics Today **290**, 1549 (2000).
- [28] D. V. Livanov, A. A. Vorlanov, Phys. Rev. B **66**, 101522 (2002).

Capítulo 6

Conclusiones

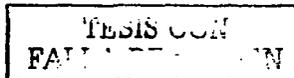
En este trabajo estudiamos los efectos que ejerce la presión sobre el comportamiento electrónico de tres diferentes tipos de sistemas, compuestos intermetálicos RT_2B_2C ; (R = tierra rara, T = elemento de transición), el compuesto MgB_2 y sistemas noestructurados conocidos como nanotubos de carbono de una capa de grafeno (Single-Walled Carbon Nanotubes o SWNTs). A continuación se listan las conclusiones derivadas de nuestros estudios en estos tres diferentes sistemas:

1. Sistemas RT_2B_2C

a). *El comportamiento reentrante de la SC en $HoNi_2B_2C$ está fuertemente ligado al ordenamiento antiferromagnético.* A presión atmosférica la estructura cristalina del $HoNi_2B_2C$ sin recocer, sintetizado fuera del equilibrio termodinámico, posee una gran cantidad de esfuerzos atrapados en defectos reticulares, los cuales favorecen el anclaje de dominios ferromagnéticos. Estos dominios provienen del magnetismo helicoidal incommensurado, el cual rompe el estado superconductor. Sin embargo, conforme decrece la temperatura y el compuesto se acerca a su estado base, se torna energéticamente favorable la existencia de un estado superconductor que coexiste con un ordenamiento antiferromagnético commensurado.

b). A presión atmosférica el $HoNi_2B_2C$ monocristalino recocido no presenta SC reentrante en medidas de resistividad eléctrica. Valores pequeños de presión estimulan el surgimiento de este comportamiento anómalo a través de la generación de esfuerzos en la estructura. La T_c disminuye cuando el compuesto retorna al estado normal, pero posteriormente incrementa hasta un cierto valor al aumentar más la presión. *Con el aumento de la presión, el ordenamiento AP y el ferromagnetismo helicoidal compiten, logrando imponerse este último el cual afecta la SC.*

Cabe destacar, sin embargo, que las conclusiones anteriores han sido apoyadas únicamente por estudios de altas presiones en transporte electrónico, por tanto, es necesario realizar estudios con difracción de neutrones en muestras con y sin tratamiento térmico



sometidas a distintas presiones para tener certeza de lo que realmente puede estar ocurriendo.

c). En el caso del $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$, hemos estudiado únicamente monocristales recocidos a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 días, los cuales desarrollan SC. Para presiones del orden de 2.1 GPa no hay cambios estructurales. La T_C decrece bajo presión a la razón $dT_C/dP = -0.7\text{ K/GPa}$ hasta 1.8 GPa y luego decrece bruscamente a una razón $dT_C/dP \approx -11\text{ K/GPa}$, por lo menos hasta 2.1 GPa. La temperatura que identifica al orden AF, T_N , se mantiene sin variación apreciable, lo cual está vinculado al hecho de que la magnitud de la interacción de intercambio (responsable del ordenamiento AF) no cambia significativamente para presiones menores que 2.1 GPa. *La presencia de la SC en este compuesto no tiene efecto sobre el ordenamiento antiferromagnético que se presenta antes de la superconducción.*

d). Los compuestos isomorfos basados en praseodimio, $\text{Pr}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Pt})_2\text{B}_2\text{C}$ se comportan de manera distinta a presión ambiente y bajo compresión. En el compuesto monocristalino no superconductor $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ no hay transiciones estructurales hasta 21.5 GPa. La curvatura anómala que se presenta a bajas temperaturas en $R(T)$, vinculada al ordenamiento AF, es aplanada para presiones mayores que 6 GPa. Bajo presiones del orden de 21.5 GPa este compuesto no da señales de SC. La magnitud de la interacción de intercambio disminuye con el incremento de la presión.

e). El $\text{PrCo}_2\text{B}_2\text{C}$ monocristalino no superconduce bajo presiones del orden de 4.4 GPa. La curva $R(P)$ a temperatura ambiente muestra un cambio brusco a 2.9 GPa. La estimación de la constante de Sommerfeld, calculada a través de la resistividad eléctrica, indica un valor de $89.4\text{ mJ/mole} \cdot \text{K}^2$. A presión ambiente la magnitud de la interacción de intercambio es mayor en este compuesto que en $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ y también tiende a disminuir con la presión.

f). Similar a lo que sucede en $\text{PrCo}_2\text{B}_2\text{C}$, la curva $R(P)$ a temperatura ambiente del superconductor $\text{PrPt}_2\text{B}_2\text{C}$ muestra un cambio brusco en su variación alrededor de 4.7 GPa. La T_C decrece linealmente con la presión a la razón $dT_C/dP = -0.34\text{ K/GPa}$ hasta alrededor de 8.5 GPa. Los efectos de campo cristalino afectan este compuesto y no parecen ser modificados por la presión.

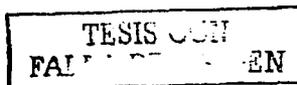
2. En el compuesto MgB_2 la SC está muy ligada a la electrónica del plano de boro el cual es afectado de manera diferente por compresiones hidrostáticas y cuasihidrostáticas. Los resultados que obtuvimos con presiones cuasihidrostáticas pueden explicarse considerando la superconductividad por acoplamiento E-F.

3. En nanotubos de un sola pared (SWNTs) la presión favorece comportamientos tipo Kondo tanto en nanotubos abiertos como en los cerrados. La aparición del comportamiento Kondo está asociado al hecho de que la presión estimula un estado cuasimetálico en los SWNTs, en presencia de impurezas magnéticas. En ambos tipos de tubos la temperatura Kondo decrece con el incremento de la presión y experimentan una transición electrónica

inducida por presión, posiblemente hacia un estado de SC. En los SWNTs abiertos, el posible estado SC se desarrolla a más alta presión que en el caso de los SWNTs cerrados.

Perspectivas Todos los sistemas MT_2B_2C que hemos estudiado, con la excepción del $PrPt_2B_2C$, presentan ordenamientos magnéticos. Para saber como evolucionan realmente las temperaturas de los ordenamientos magnéticos cuando los compuestos están bajo presión es necesario llevar a cabo estudios con neutrones a diferentes presiones, de este modo, se puede también conocer la forma en que se alteran los parámetros de red. Tales resultados podrían complementarse con estudios teóricos sobre la modificación de la estructura de la banda electrónica con la variación de los parámetros de red y así, saber si existe alguna relación entre la forma como varía la T_C con la presión y la densidad de estados al nivel de Fermi.

Finalmente, en los sistemas nanotubulares de una sola pared, se propone realizar experimentos de alta presión en SWNTs con diferentes cantidades de impurezas (elemento de transición) para saber cómo se ven afectadas sus propiedades electrónicas, en particular, el posible estado superconductor estimulado por presión. De este modo puede conocerse si hay alguna correlación entre el magnetismo de las impurezas y la superconductividad en estos sistemas.



Apéndices

TESIS
FALLEN

Apéndice A

Artículos de esta tesis

Los artículos que resultaron de este trabajo, algunos ya publicados, son los que se listan a continuación:

1.- High-pressure effects in single crystals: RNi_2B_2C ; ($R = Dy, Pr$).

R. Falconi, A. Durán, and R. Escudero, *Physical Review B* **65**, 024505 (2001).

2.- Anomalous non-linear T_C pressure dependence in MgB_2 .

R. Falconi, A. Durán, and R. Escudero, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 3663 (2002).

3.- Isomorphous Pr-based intermetallics $Pr(Ni, Co, Pt)_2B_2C$ under pressure.

R. Falconi, A. Durán, and R. Escudero, (en discusión por autores).

4. Complex electronic behavior in mats of single-walled carbon nanotubes under pressure.

R. Falconi, J. A. Azumar, and R. Escudero, (enviado a *Journal of Physics Condensed Matter*).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN