



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

*“EFECTO DE SUBSTITUCIONES EN LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS Y
MAGNÉTICAS EN EL FERMIÓN PESADO YbNi_2 ”*

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

PRESENTA
M. en C. OLICÓN HERNÁNDEZ OSCAR

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

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
DR. ESCAMILLA GUERRERO RAÚL
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES-UNAM

DR. PÉREZ LÓPEZ LUIS ANTONIO
INSTITUTO DE FÍSICA-UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., JUNIO 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Índice general

Lista de figuras	III
Lista de tablas	IX
Agradecimientos	XI
Resumen	XII
Abstract	XIII
1. Introducción	1
2. Marco teórico	4
2.1. Difracción de rayos X	4
2.1.1. Refinamiento Rietveld	5
2.2. Magnetismo	7
2.3. Calor específico	14
2.3.1. Calor específico fonónico (C_f)	15
2.3.2. Calor específico electrónico (C_e)	21
2.3.3. Calor específico magnético (C_m)	24
2.3.4. Calor específico de campo eléctrico cristalino (C_{CEF})	27
2.3.5. Resistividad eléctrica	28
2.4. Efecto Kondo	30
2.5. Interacción Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida	32
2.6. Fermiones pesados	33
2.7. Criticidad cuántica	35
2.7.1. Transiciones de fase	35
2.7.2. Comportamiento no líquido de Fermi debido a la criticidad cuántica	38
3. Antecedentes de la aleación YbNi_2	40
4. Metodología experimental	45
4.1. Síntesis de las muestras	45
4.2. Caracterización de las muestras	47
4.2.1. Estudio de la estructura cristalina	47

4.2.2.	Estudio de las propiedades magnéticas	47
4.2.3.	Estudio de las propiedades eléctricas	48
4.2.4.	Estudio de las propiedades térmicas	49
5.	Resultados experimentales	51
5.1.	YbNi ₂	51
5.2.	Sistema Yb _(1-x) Y _x Ni ₂	65
5.2.1.	Difracción de rayos X	65
5.2.2.	Mediciones magnéticas	67
5.2.3.	Mediciones de resistividad eléctrica	71
5.2.4.	Mediciones de calor específico	73
5.3.	Sistema Yb _(1-x) Pr _x Ni ₂	79
5.3.1.	Difracción de rayos X	79
5.3.2.	Mediciones magnéticas	81
5.3.3.	Mediciones de resistividad eléctrica	84
5.3.4.	Mediciones de calor específico	86
5.4.	Sistema YbNi _(2-x) Cu _x	91
5.4.1.	Difracción de rayos X	91
5.4.2.	Mediciones magnéticas	93
5.4.3.	Mediciones de resistividad eléctrica	96
5.4.4.	Mediciones de calor específico	98
6.	Discusión de resultados	104
7.	Conclusiones	109
A.	Refinamientos Rietveld	112
B.	Artículo de investigación	116
	Referencias	122

Índice de figuras

2.1.	Esquema de la ley de Bragg.	5
2.2.	Representación gráfica de la ley de Curie-Weiss. Para $\theta_{CW} = 0$ caso paramagnético, $\theta_{CW} > 0$ caso ferromagnético y $\theta_{CW} < 0$ el caso antiferromagnético.	13
2.3.	Ramas óptica y acústica de la relación de dispersión en el caso de una red lineal diatómica, en donde se muestran las frecuencias límites en $k = 0$ y $k = \pi/a$	18
2.4.	Curvas de resistividad eléctrica (ρ) como función de la temperatura, correspondientes a CeCu_2Si_2 , CeAl_3 , UBe_{13} y U_2Zn_{17} . Se puede observar, a bajas temperaturas, un incremento hasta un valor máximo de la resistividad eléctrica.	31
2.5.	Interacción de intercambio indirecta J_{RKKY} como función de la distancia r entre momentos magnéticos localizados. Un ordenamiento ferromagnético (FM) corresponde a $J_{\text{RKKY}} > 0$, mientras un ordenamiento antiferromagnético (AFM) corresponde para $J_{\text{RKKY}} < 0$	33
2.6.	(a) Diagrama de fases de temperatura como función de un parámetro no térmico externo r , donde el orden ocurre solamente a temperatura nula. Las líneas punteadas indican la frontera de la región crítica cuántica (<i>quantum critical</i>), que es regida por la relación $k_{\text{B}}T > \delta^{\nu z}$, de las regiones térmica y cuántica desordenadas (<i>thermally disordered</i> y <i>quantum disordered</i>) respectivamente. Se muestra el QCP localizado en $r = r_c$. (b) Diagrama de fases de temperatura como función de un parámetro no térmico externo r , donde el orden existe tanto a temperatura finita como nula. La línea gruesa separa la fase con orden de largo alcance de la desordenada (<i>ordered</i> y <i>thermally disordered</i>). Próximo de ésta línea el comportamiento crítico es clásico. Se muestran también las regiones crítica cuántica (<i>quantum critical</i>), térmica y cuántica desordenadas (<i>thermally disordered</i> y <i>quantum disordered</i>) y el QCP localizado en $r = r_c$. Imagen tomada de [48].	37
3.1.	Estructura cristalina de compuestos binarios AB_2 (fase de Laves $\text{MgCu}_2\text{-C15}$). Las esferas pequeñas representan las posiciones atómicas de los átomos B, mientras que las esferas grandes representan a los átomos A. Las líneas punteadas indican la celda primitiva. Imagen tomada de [63].	41
3.2.	Patrón de difracción de rayos X, correspondiente a una muestra de YbNi_2 . La presencia de impurezas de Yb_2O_3 e YbNi son reportadas con un porcentaje $< 4\%$. Imagen tomada de [42].	42

3.3.	Susceptibilidad magnética χ como función de la temperatura a $H = 100$ Oe, obtenida en los modos FC ("Field Cooling") y ZFC ("Zero Field Cooling"). El punto de la transición FM se toma como el mínimo de la primera derivada de χ respecto a T ($d\chi/dT$). Imagen tomada de [42].	42
3.4.	Calor específico C como función de la temperatura, realizada en un intervalo de 4-300 K. En el recuadro se aprecia con mayor detalle la transición FM a 10.5 K. Imagen tomada de [42].	43
3.5.	Contribución magnética al calor específico C_{mag} y entropía magnética S_{mag} , como función de la temperatura. Pueden apreciarse dos máximos, uno de ellos asociado a la transición ferromagnética y el otro asociado a una contribución del CEF. Imagen tomada de [42]. . .	44
3.6.	Densidad de estados electrónicos del YbNi_2 calculado con métodos diferentes. El nivel de Fermi está localizado en $E = 0$ eV. Imagen tomada de [64].	44
5.1.	Refinamiento Rietveld correspondiente a la muestra de YbNi_2 . Los resultados del refinamiento muestran una presencia del 98% de la fase de YbNi_2 , y un 2% de Yb_2O_3 como impureza. Los índices de Miller correspondientes a los planos de reflexión de las fases YbNi_2 e Yb_2O_3 están indicados, así como la diferencia entre el patrón experimental y el calculado (línea inferior azul). El asterisco indica la principal reflexión de la fase correspondiente al Yb_2O_3	52
5.2.	Susceptibilidad magnética $\chi = M/H$ (círculos) y el inverso de la susceptibilidad magnética χ^{-1} (triángulos), como función de la temperatura medidas bajo un campo magnético de 200 Oe, correspondientes a YbNi_2 . La línea continua es un ajuste lineal de los datos de χ^{-1} en una región desde 150 K hasta temperatura ambiente. El recuadro muestra la determinación de T_C como la intersección de dos rectas, una en la región paramagnética y la otra a lo largo de la transición.	53
5.3.	(a) Resistencia eléctrica medida sin campo magnético en un intervalo de 2-300 K. El recuadro presenta la resistencia eléctrica como función de T^2 , la línea sólida representa un ajuste lineal en una región entre la T_C y 15 K. (b) Resistencia eléctrica como una función de la temperatura y un campo magnético aplicado, medida en un intervalo de 2-100 K.	54
5.4.	Resistencia eléctrica del YbNi_2 como una función de la temperatura a diferentes campos magnéticos indicados en la gráfica. Las líneas continuas son el ajuste de los datos usando la Ec. 5.2.	56
5.5.	Brecha energética de magnones Δ como una función del campo magnético aplicado. Δ fue obtenida a partir de los ajustes de las curvas $R(T, H)$ de YbNi_2 . La línea continua es un ajuste lineal de los datos.	58
5.6.	Magnetoresistencia, MR, del YbNi_2 como una función del campo magnético aplicado. Los datos fueron extraídos de las curvas de la figura 5.4. Las líneas son una guía para el lector.	59
5.7.	C_P como función de la temperatura correspondiente a la muestra de YbNi_2 . El recuadro muestra la forma en que se determinó la temperatura de ordenamiento ferromagnético T_C ; ésta es definida por la intersección de las rectas obtenidas de un ajuste lineal de los datos en la transición así como en la región paramagnética cercana a la transición.	60

5.8.	(a) C_P/T vs T^2 correspondiente a YbNi_2 . La línea sólida corresponde a un ajuste lineal de tipo $C_P/T = \gamma_{BT} + \beta_{BT}T^2$ en una región $2 < T < 5$ K. (b) $C_P(T)$ de YbNi_2 , la línea sólida representa un ajuste de la ecuación $C_P(T) = C_e + C_f + C_{\text{CEF}}$ a los datos experimentales en la región paramagnética ($12 < T < 30$ K). La líneas inferiores representan las contribuciones C_e , C_f y C_{CEF}	61
5.9.	Calor específico magnético C_m y la entropía magnética S_m como función de la temperatura correspondientes a la muestra de YbNi_2 . En C_m puede apreciarse un máximo asociado a la transición ferromagnética.	63
5.10.	Curva de C_m como función de la temperatura correspondiente a la muestra de YbNi_2 . La línea sólida representa el ajuste con la expresión 5.4.	64
5.11.	Patrones de difracción de rayos-X de las muestras $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$, con $x=0.00, 0.10$ y 0.15 . Los patrones de difracción están ordenados de abajo hacia arriba como indica la flecha en el recuadro. Las barras verticales inferiores indican las posiciones de las reflexiones correspondientes a las fases YbNi_2 e Yb_2O_3	65
5.12.	Parámetro de red a , como función de la cantidad nominal de Y.	67
5.13.	Susceptibilidad magnética $\chi = M/H$ (círculos) y el inverso de la susceptibilidad magnética χ^{-1} (triángulos), como función de la temperatura medida bajo un campo magnético de 200 Oe. Medidas correspondientes al sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$ con (a) $x=0.10$ y (b) $x=0.15$. La línea continua representa un ajuste lineal de los datos de χ^{-1} en una región desde 150 K hasta temperatura ambiente.	68
5.14.	(a) Susceptibilidad magnética χ como función de la temperatura, correspondientes a las muestras del sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$ con $x=0.00, 0.10$ y 0.15 . Se observa una disminución en la T_C a medida que se incrementa la cantidad nominal de Y en las muestras. (b) Temperatura de Curie T_C , como función de la cantidad nominal de Y. Los datos son obtenidos a partir de las mediciones de susceptibilidad magnética en función de la temperatura.	70
5.15.	(a) Resistividad eléctrica como función de la temperatura correspondiente a la muestra $\text{Yb}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{Ni}_2$ en un intervalo de temperatura $2 < T < 14$ K. La línea sólida representa el mejor ajuste empleando la ecuación 5.1. El recuadro muestra la resistividad en un intervalo de 2-300 K. (b) Resistividad eléctrica como función de la temperatura correspondiente a la muestra $\text{Yb}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Ni}_2$ en un intervalo de temperatura $2 < T < 14$ K. La línea sólida representa el mejor ajuste empleando la ecuación $\rho_m = \rho_0 + BT^n$. El recuadro muestra la resistividad en un intervalo de 2-300 K.	72
5.16.	(a) Calor específico C_P como función de la temperatura, correspondientes a las muestras del sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$ con $x=0.00, 0.10$ y 0.15 . Se observa una disminución en la T_C a medida que se incrementa la cantidad nominal de Y en las muestras. (b) Temperatura de Curie T_C , como función de la cantidad nominal de Y. Los datos son obtenidos a partir de las mediciones de calor específico en función de la temperatura.	74
5.17.	C_P como función de la temperatura correspondientes al sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$ con (a) $x=0.10$ y (b) $x=0.15$. La línea sólida representa el mejor ajuste de la expresión $C_P(T) = C_e + C_f + C_{\text{CEF}}$, a los datos experimentales en la región paramagnética ($12 < T < 30$ K).	75
5.18.	Curva de C_m como función de la temperatura correspondiente a la muestra de $\text{Yb}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{Ni}_2$. La línea sólida representa el ajuste a la expresión 5.4.	76

5.19. C_m y S_m como función de la temperatura correspondientes a las muestras de $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$ con (a) $x=0.10$ y (b) $x=0.15$. En C_m puede apreciarse un máximo que es asociado a la transición ferromagnética.	77
5.20. Patrones de difracción de rayos-X de las muestras $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$, con $x=0.00, 0.10$ y 0.15 . Los patrones de difracción están ordenados de abajo hacia arriba como indica la flecha en el recuadro. Las barras verticales inferiores indican las posiciones de las reflexiones correspondientes a las fases YbNi_2 e Yb_2O_3	79
5.21. Parámetro de red a , como función de la cantidad nominal de Pr.	80
5.22. Susceptibilidad magnética $\chi = M/H$ (círculos) y el inverso de la susceptibilidad magnética χ^{-1} (triángulos), como función de la temperatura medida bajo un campo magnético de 1000 Oe. Medidas correspondientes al sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$ con (a) $x=0.10$ y (b) $x=0.15$. La línea continua representa un ajuste lineal de los datos de χ^{-1} en una región desde 150 K hasta temperatura ambiente.	82
5.23. (a) Susceptibilidad magnética χ como función de la temperatura, correspondientes a las muestras del sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$ con $x=0.00, 0.10$ y 0.15 . Se observa una disminución en la T_C a medida que se incrementa la cantidad nominal de Pr en las muestras. (b) Temperatura de Curie T_C , como función de la cantidad nominal de Pr. Los datos son obtenidos a partir de las mediciones de susceptibilidad magnética en función de la temperatura.	83
5.24. (a) Resistividad eléctrica como función de la temperatura correspondiente a la muestra $\text{Yb}_{0.90}\text{Pr}_{0.10}\text{Ni}_2$ en un intervalo de temperatura $2 < T < 14$ K. La línea sólida representa el mejor ajuste empleando la ecuación $\rho_m = \rho_0 + BT^n$. El recuadro muestra la resistividad en un intervalo de 2-300 K. (b) Resistividad eléctrica como función de la temperatura correspondiente a la muestra $\text{Yb}_{0.85}\text{Pr}_{0.15}\text{Ni}_2$ en un intervalo de temperatura $2 < T < 14$ K. La línea sólida representa el mejor ajuste empleando a la ecuación $\rho_m = \rho_0 + BT^n$. El recuadro muestra la resistividad en un intervalo de 2-300 K.	85
5.25. (a) Calor específico C_P como función de la temperatura, correspondientes a las muestras del sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$ con $x=0.00, 0.10$ y 0.15 . Se puede observar que la sustitución de Yb por Pr propicia un descenso en la T_C . (b) Temperatura de Curie T_C , como función de la cantidad nominal de Pr. Los datos son obtenidos a partir de las mediciones de calor específico en función de la temperatura.	87
5.26. C_P como función de la temperatura correspondientes al sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$ con (a) $x=0.10$ y (b) $x=0.15$. La línea sólida representa el mejor ajuste de la expresión $C_P(T) = C_e + C_f + C_{\text{CEF}}$ a los datos experimentales en la región paramagnética ($12 < T < 30$ K).	88
5.27. C_m y S_m como función de la temperatura correspondientes a las muestras de $\text{Yb}_{0.90}\text{Pr}_{0.10}\text{Ni}_2$ con (a) $x=0.10$ y (b) $x=0.15$. En C_m puede apreciarse un máximo que es asociado a la transición ferromagnética.	89
5.28. Patrones de difracción de rayos-X de las muestras $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$, con $x=0.00, 0.10$ y 0.15 . Los patrones de difracción están ordenados de abajo hacia arriba como indica la flecha en el recuadro. Las barras verticales inferiores indican las posiciones de las reflexiones correspondientes a las fases YbNi_2 e Yb_2O_3	91
5.29. Parámetro de red a , como función de la cantidad nominal de Cu.	92

5.30.	Susceptibilidad magnética $\chi = M/H$ (círculos) y el inverso de la susceptibilidad magnética χ^{-1} (triángulos), como función de la temperatura medida bajo un campo magnético de 200 Oe. Medidas correspondientes al sistema $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$ con (a) $x=0.10$ y (b) $x=0.15$. La línea continua representa un ajuste lineal de los datos de χ^{-1} en una región desde 150 K hasta temperatura ambiente.	94
5.31.	(a) Susceptibilidad magnética χ como función de la temperatura, correspondientes a las muestras del sistema $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$ con $x=0.00, 0.10$ y 0.15 . Se observa una disminución en la T_C a medida que se incrementa la cantidad nominal de Cu en las muestras. (b) Temperatura de Curie T_C , como función de la cantidad nominal de Cu. Los datos son obtenidos a partir de las mediciones de susceptibilidad magnética en función de la temperatura.	95
5.32.	(a) Resistividad eléctrica como función de la temperatura correspondiente a la muestra $\text{YbNi}_{1.90}\text{Cu}_{0.10}$ en un intervalo de temperatura $2 < T < 14$ K. La línea sólida representa el mejor ajuste empleando la ecuación 5.1. El recuadro muestra la resistividad en un intervalo de 2-300 K. (b) Resistividad eléctrica como función de la temperatura correspondiente a la muestra $\text{YbNi}_{1.85}\text{Cu}_{0.15}$ en un intervalo de temperatura $2 < T < 14$ K. La línea sólida representa el mejor ajuste empleando la ecuación 5.1. El recuadro muestra la resistividad en un intervalo de 2-300 K.	97
5.33.	(a) Calor específico C_P como función de la temperatura, correspondientes a las muestras del sistema $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$ con $x=0.00, 0.10$ y 0.15 . Se puede observar que la sustitución de Ni por Cu propicia un incremento en la T_C . (b) Temperatura de Curie T_C , como función de la cantidad nominal de Cu. Los datos son obtenidos a partir de las mediciones de calor específico en función de la temperatura.	99
5.34.	C_P como función de la temperatura correspondientes al sistema $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$ con (a) $x=0.10$ y (b) $x=0.15$. La línea sólida representa el mejor ajuste de la expresión $C_P(T) = C_e + C_f + C_{\text{CEF}}$ a los datos experimentales en la región paramagnética ($12 < T < 30$ K).	100
5.35.	(a) C_m como función de la temperatura correspondiente a la muestra de $\text{YbNi}_{1.90}\text{Cu}_{0.10}$. La línea sólida representa el ajuste a la expresión 5.4. (b) C_m como función de la temperatura correspondiente a la muestra de $\text{YbNi}_{1.85}\text{Cu}_{0.15}$. La línea sólida representa el ajuste a la expresión 5.4.	101
5.36.	C_m y S_m como función de la temperatura correspondientes a las muestras de $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$ con (a) $x=0.10$ y (b) $x=0.15$. En C_m puede apreciarse un máximo asociado a la transición ferromagnética.	102
6.1.	Contribuciones del CEF al calor específico correspondientes al sistema $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$. Se observa que para $x = 0.15$ la contribución del CEF se incrementa respecto a la muestra del YbNi_2 . Dicho incremento puede asociarse con el correspondiente de la T_C	106
6.2.	Diagrama de fases temperatura-volumen de la celda unitaria. V/V_0 es el volumen normalizado, donde V_0 es el volumen de celda unitaria del YbNi_2 y V el volumen de celda unitaria correspondiente a la muestra con concentración x de Cu e Y. La línea punteada representa una extrapolación de una posible tendencia de la temperatura de transición al disminuir la razón de volumen, lo cual puede tomarse como una evidencia de un QCP a $T = 0$ K.	107

A.1.	Refinamiento Rietveld correspondiente a la muestra de $\text{Yb}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{Ni}_2$. Se muestra la diferencia entre el patrón experimental y el calculado (línea inferior azul).	113
A.2.	Refinamiento Rietveld correspondiente a la muestra de $\text{Yb}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Ni}_2$. Se muestra la diferencia entre el patrón experimental y el calculado (línea inferior azul).	113
A.3.	Refinamiento Rietveld correspondiente a la muestra de $\text{Yb}_{0.90}\text{Pr}_{0.10}\text{Ni}_2$. Se muestra la diferencia entre el patrón experimental y el calculado (línea inferior azul).	114
A.4.	Refinamiento Rietveld correspondiente a la muestra de $\text{Yb}_{0.85}\text{Pr}_{0.15}\text{Ni}_2$. Se muestra la diferencia entre el patrón experimental y el calculado (línea inferior azul).	114
A.5.	Refinamiento Rietveld correspondiente a la muestra de $\text{YbNi}_{1.90}\text{Cu}_{0.10}$. Se muestra la diferencia entre el patrón experimental y el calculado (línea inferior azul).	115
A.6.	Refinamiento Rietveld correspondiente a la muestra de $\text{YbNi}_{1.85}\text{Cu}_{0.15}$. Se muestra la diferencia entre el patrón experimental y el calculado (línea inferior azul).	115

Índice de tablas

3.1. Parámetros cristalográficos para la aleación YbNi_2	40
5.1. Parámetros obtenidos de los ajustes usando la Ec.5.2. R_0 es la resistencia residual, A es una constante relacionada al material y Δ es la brecha energética de magnones.	57
5.2. Parámetros del estado paramagnético y ferromagnético a partir del calor específico para el YbNi_2 ; T_C (K), γ_{BT} (mJ/mol K ²), γ_{AT} (mJ/mol K ²), m^* (m_e), β_{AT} (mJ/mol K ⁴), Θ_D (K) y Δ (K).	64
5.3. Parámetro de red a , volumen de la celda V , factor de ocupación de átomos de Yb f_{Yb} , así como el % de las fases identificadas en las muestras del sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$	66
5.4. Residuo esperado R_{exp} , perfil de peso R_{wp} y la bondad del ajuste σ^2 para el sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$	67
5.5. Temperatura de Curie T_C , temperatura de Curie-Weiss θ_{CW} , momento magnético efectivo μ_{eff} y temperatura de Kondo T_K para el sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$	71
5.6. Parámetros del estado paramagnético y ferromagnético a partir del calor específico para el sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$; T_C (K), γ_{BT} (mJ/mol K ²), γ_{AT} (mJ/mol K ²), β_{AT} (mJ/mol K ⁴), m^* (m_e), Θ_D (K) y Δ (K).	78
5.7. Parámetro de red a , volumen de la celda V , factor de ocupación átomos de Yb f_{Yb} y % de las fases identificadas en las muestras del sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$	80
5.8. Residuo esperado R_{exp} , perfil de peso R_{wp} y la bondad del ajuste σ^2 para el sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$	81
5.9. Temperatura de Curie T_C , temperatura de Curie-Weiss θ_{CW} , momento magnético efectivo μ_{eff} y temperatura de Kondo T_K para el sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$	84
5.10. Parámetros del estado paramagnético y ferromagnético a partir del calor específico para el sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$; T_C (K), γ_{AT} (mJ/mol K ²), β_{AT} (mJ/mol K ⁴), m^* (m_e) y Θ_D (K).	90
5.11. Parámetro de red a , volumen de la celda V , factor de ocupación átomos de Yb f_{Yb} , factor de ocupación átomos de Ni f_{Ni} y % de las fases identificadas en las muestras del sistema $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$	92
5.12. Residuo esperado R_{exp} , perfil de peso R_{wp} y la bondad del ajuste σ^2 para el sistema $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$	93
5.13. Temperatura de Curie T_C , contribución de Pauli χ_0 , temperatura de Curie-Weiss θ_{CW} , momento magnético efectivo μ_{eff} y temperatura de Kondo T_K para el sistema $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$	96

5.14. Parámetros del estado paramagnético y ferromagnético a partir del calor específico para el sistema $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$; T_C (K), γ_{BT} (mJ/mol K²), γ_{AT} (mJ/mol K²), β_{AT} (mJ/mol K⁴), m^* (m_e), Θ_D (K) y Δ (K). 103

Agradecimientos

Agradezco a la UNAM, por abrirme sus puertas y permitirme desarrollar mis estudios de posgrado dentro de sus instalaciones.

Un gran agradecimiento a toda mi familia, a mis padres Guadalupe y Jesús, a mi hermana Viri, a mi cuñado Víctor, por todo su apoyo para culminar éste objetivo en mi vida. Mil gracias por todo.

Con todo mi cariño a mi pequeña Amaranta, quién me ha acompañado durante ésta etapa en mi vida, por su apoyo en todo momento y por permitirme formar parte de su vida.

Quiero agradecer en forma especial al Dr. Francisco Morales Leal, por brindarme sus consejos y sobre todo su conocimiento a lo largo de mis estudios. Por enseñarme el respeto y compromiso a una vocación. Sin más, gracias por todo.

Al Dr. Raúl Escamilla Guerrero, por todo el apoyo brindado en el transcurso de mis estudios, por abrirme las puertas de su laboratorio y sobre todo por darme su confianza y amistad.

Al Dr. Francisco Miguel Castro Martínez, por todos sus consejos a lo largo del camino, así como por su ejemplo de trabajo y dedicación.

Al Dr. Luis Antonio Pérez López, por su apoyo al formar parte de mi comité tutor. A los miembros del jurado, Dr. Gustavo Tavizón Alvarado, Dr. Agustín Conde Gallardo, Dr. Juan Salvador Arellano Peraza y al Dr. Martín Romero Martínez por su tiempo brindado para la revisión de mi trabajo, así como por sus comentarios que ayudaron a enriquecerlo.

Al Dr. Roberto Escudero Derat, al Dr. Jesús Arenas Alatorre y al Dr. Agustín Conde Gallardo, por permitirme el uso de sus equipos para la obtención de las mediciones de las propiedades físicas de las muestras. Igualmente, agradezco al CONACYT por la beca brindada para mis estudios de posgrado, así como al proyecto DGAPA-UNAM IN105917.

Resumen

En ésta tesis se presenta un estudio del efecto ocasionado por las substituciones de Yb por Y y Pr, así como de Ni por Cu, sobre las propiedades magnéticas y electrónicas del fermión pesado YbNi_2 . La estructura cristalina del YbNi_2 , es descrita de acuerdo al grupo espacial $Fd\bar{3}m$. El YbNi_2 presenta un ordenamiento ferromagnético con una temperatura de Curie $T_C = 10.5$ K, y se ha clasificado como un fermión pesado con un coeficiente de Sommerfeld de $\gamma = 573$ mJ/mol K². Las muestras correspondientes al YbNi_2 , así como de los sistemas $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$, $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$ e $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$, con cantidades nominales $x=0.00, 0.10$ y 0.15 , se sintetizaron por medio de la técnica de fundición en horno de arco eléctrico.

La caracterización estructural de las muestras se realizó empleando difracción de rayos X, utilizando el método de polvos. La obtención de los parámetros estructurales se llevó a cabo realizando un refinamiento mediante el método de Rietveld. Las propiedades físicas de las muestras se estudiaron mediante mediciones de magnetización, resistencia eléctrica y calor específico como función de la temperatura.

Los resultados del análisis estructural muestran que las substituciones de Yb por Y y Pr, producen una disminución del parámetro de red a , respecto a la cantidad nominal de Y y Pr en las muestras. La substitución de Ni por Cu, produce un incremento del parámetro de red a , respecto a la cantidad nominal de Cu en las muestras. Las propiedades magnéticas indican que la T_C disminuye respecto a las cantidades nominales de Y y Pr, mientras que para el caso del Cu se observa un incremento de la T_C , conforme se incrementa la cantidad nominal de Cu. La resistencia eléctrica presenta un comportamiento metálico a altas temperaturas, en el estado ferromagnético la resistencia eléctrica es originada por la dispersión electrón-magnón. El coeficiente de Sommerfeld obtenido a partir del calor específico indica un comportamiento de fermión pesado. La presencia de un campo eléctrico cristalino es inferida a partir del análisis del calor específico. Los resultados obtenidos permiten determinar una correlación entre los efectos estructurales, ocasionados por las substituciones, con los efectos observados en las propiedades físicas. Por último, los resultados permiten bosquejar un diagrama de fases temperatura-volumen de la celda unitaria, a partir del cual se vislumbra la presencia de un punto cuántico crítico.

Abstract

In this thesis is presented a study of the effect of substitution of Yb by Y and Pr, as well as Ni by Cu, on the magnetic and electronic properties of heavy fermion YbNi_2 . The crystalline structure of the YbNi_2 is described according to the spatial group $Fd\bar{3}m$. The YbNi_2 presents a ferromagnetic order with a Curie temperature $T_C = 10.5$ K, and has been classified as a heavy fermion with a Sommerfeld coefficient of $\gamma = 573$ mJ/mol K². The samples of YbNi_2 , as well as $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$, $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$ and $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$ systems, with nominal quantities $x=0.00, 0.10$ and 0.15 , were synthesized by means of the electric arc furnace technique.

The structural characterization of the samples was carried out using X-ray diffraction, employing the powder method. The obtaining of the structural parameters were obtained via a refinement with the Rietveld Method. The physical properties of the samples were studied by means of magnetization, electrical resistance and specific heat, measurements as a function of temperature.

The results of the structural analysis, show that the substitution of Yb by Y and Pr, produce a decrease of the lattice parameter a , respect to the nominal quantity of Y and Pr in the samples. The substitution of Ni by Cu produces an increase of the lattice parameter a , respect the nominal quantity of Cu in the samples. The magnetic properties indicates that T_C decreases, respect to the nominal quantities of Y and Pr, while for Cu an increase of T_C is observed, as the nominal quantity of Cu increases. The electrical resistance presents a metallic behavior at high temperatures, in the ferromagnetic state the electrical resistance is due to electron-magnon dispersion. The Sommerfeld coefficient obtained from specific heat indicates a heavy fermion behavior. The presence of a crystalline electric field is inferred from the analysis of specific heat. The obtained results allows to determine a correlation between the structural effects, caused by the substitutions, with the observed effects on the physical properties. Finally, the results allows to sketch a temperature-volume of unitary cell phases diagram, from which the presence of a critical quantum point is glimpsed.

Introducción

En los últimos años el estudio experimental y teórico de los sistemas fuertemente correlacionados, entre estos, los sistemas llamados fermiones pesados (HF, del inglés “Heavy Fermion”) causó un interés particular en la comunidad científica que aborda problemas en materia condensada. Principalmente por el atractivo que presentan al ser sistemas próximos a un punto cuántico crítico (QCP, del inglés “Quantum Critical Point”) [1, 2]. Este punto crítico a temperatura nula ($T = 0$ K), separa una fase magnética de una fase no magnética y es el responsable, a muy bajas temperaturas, de las propiedades anómalas que estos materiales presentan. El atractivo científico que poseen estos sistemas se basa en poder entender la física detrás de los sistemas fuertemente correlacionados, así como su comportamiento a bajas temperaturas.

En los sistemas HF, los estados electrónicos tienen una energía característica, $\epsilon(k) = \hbar^2 k^2 / 2m^*$, que en ordenes de magnitud es mucho menor a la de un metal ordinario debido a que la masa efectiva, m^* , es entre $10^2 - 10^3$ veces mayor que la del electrón libre. Dicha escala de energía puede ser controlada a través de parámetros no térmicos tales como una sustitución química (concentración de un elemento x), campo magnético (H) o presión (P).

La evidencia de un comportamiento distinto a lo predicho por la teoría de líquido de Fermi, ha sido explorado en un moderado número de compuestos intermetálicos basados

en Ce, mientras que para compuestos basados en Yb la búsqueda no es tan amplia. Para ejemplificar lo anterior, los casos en los que la búsqueda de un QCP va mediada por la aplicación de un campo magnético recae en el YbRh_2Si_2 [3] y el YbAgGe [4]. La pregunta del porqué este tipo de estudios es menos vasto en compuestos intermetálicos a base de Yb, puede provenir de la poca existencia de este tipo de compuestos con la cualidad de HF.

En virtud de la poca existencia de estudios de sustituciones en sistemas HF a base de Yb, el trabajo desarrollado y presentado contribuirá en proporcionar información del comportamiento de las propiedades físicas, bajo el efecto de las sustituciones de Yb por Y y Pr, así como de Ni por Cu en el fermión pesado YbNi_2 .

En ésta tesis se presenta el estudio y análisis de la evolución de las propiedades físicas y estructurales en los sistemas $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$, $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$ e $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$, a fin de encontrar evidencia que nos permita determinar la existencia de un QCP (a $T = 0$ K). Los efectos de la sustitución se analizaron mediante un estudio estructural, así como con estudios de propiedades magnéticas, eléctricas y térmicas. Finalmente se buscó obtener una correlación entre los cambios estructurales con los correspondientes en las propiedades electrónicas, térmicas y magnéticas.

El trabajo está ordenado de la siguiente manera: el capítulo 2 presenta el marco teórico empleado en la tesis, tocando aspectos que van desde difracción de rayos X, hasta cuestiones que involucran la descripción de un fermión pesado y sus principales características. El capítulo 3 presenta los principales antecedentes encontrados en la literatura respecto al YbNi_2 . El capítulo 4 presenta la metodología experimental utilizada para la síntesis y la respectiva caracterización de las muestras. La presentación y análisis de los resultados experimentales son expuestos en el capítulo 5, partiendo del estudio realizado al YbNi_2 y continuando con cada uno de los sistemas estudiados, incluyendo para cada uno un análisis de la estructura cristalina, mediciones magnéticas ($\chi(T)$), mediciones de resistividad eléctrica ($\rho(T)$) y calor específico ($C_P(T)$). El capítulo 6 presenta una discusión en torno a comparar lo encontrado

para cada uno de los sistemas estudiados, realizando un análisis comparativo entre ellos. Finalmente, el capítulo 7 presenta las conclusiones a las que se llega con base en los resultados encontrados.



Marco teórico

2.1. Difracción de rayos X

Los rayos X son una radiación electromagnética transversal con una longitud de onda del orden de Å. En la difracción de rayos X se utilizan longitudes de onda entre los 0.5 a 2.5 Å.

La generación de los rayos X es por medio de una fuente que emplea una corriente de electrones de alta energía, emitida por un filamento de alambre caliente, que incide en un blanco de metal. La energía cinética de los electrones es convertida en su mayoría en calor, pero un pequeño porcentaje abandona el blanco como fotones de rayos X. Dichos fotones tienen un intervalo continuo de longitudes de onda, con unos picos característicos de alta intensidad superpuestos provenientes de las excitaciones atómicas provocadas sobre el blanco metálico.

El uso de la difracción de rayos X como técnica para analizar la estructura cristalina de los materiales, data del descubrimiento de los efectos de la difracción de los rayos X en muestras monocristalinas, efectuado por von Laue en 1912. Laue predijo que un arreglo ordenado de átomos produciría la difracción de un haz de rayos X monocromático y paralelo, originando una serie de haces difractados cuyas direcciones e intensidades dependerían de la estructura reticular y la composición química del cristal. Dichas predicciones fueron verificadas por

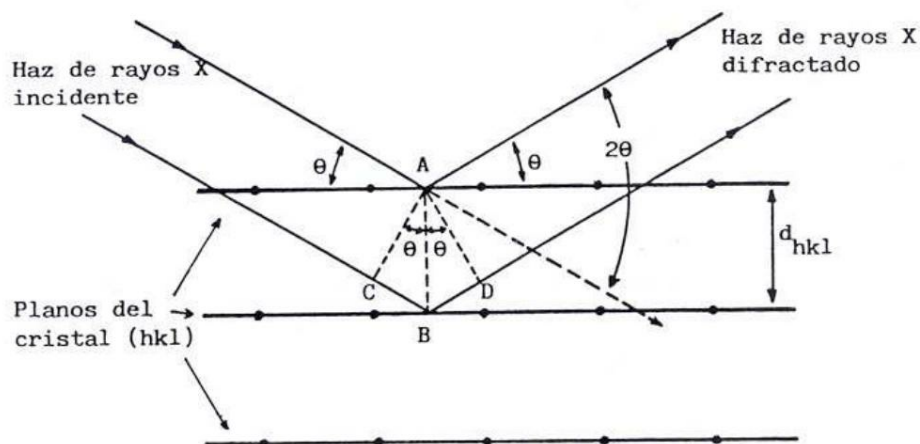


Figura 2.1: Esquema de la ley de Bragg.

Friedrich y Knipping poco tiempo después.

La llamada ley de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (2.1)$$

nos permite conocer, a partir de un modelo muy simple, la ubicación de los máximos de difracción. Dicho modelo se basa en la suposición de que la radiación de rayos X, se refleja de manera especular desde los planos sucesivos de los diversos sistemas (hkl) del cristal, en forma tal que los máximos de difracción solo se encuentren en direcciones de incidencia y reflexión, tal que las reflexiones de los planos adyacentes de un sistema interfieran de forma constructiva, con diferencias de fase de $2\pi n$ radianes, donde n es un entero [5–7] (figura 2.1).

2.1.1. Refinamiento Rietveld

El método Rietveld (desarrollado en 1969 por H. Rietveld [8]) es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas, diseñado originalmente para analizar patrones de difracción de neutrones, pero con el tiempo se ha utilizado en patrones de difracción de rayos X con muy buenos resultados. Este método es una herramienta que permite obtener con mayor precisión parámetros de red, posiciones atómicas, tamaño de cristal, microdeformaciones, cuantificar

las fases cristalinas presentes en la muestra aunque haya superposición de picos de difracción.

El método consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción, ya sea de neutrones o rayos X, utilizando para ello un ajuste de mínimos cuadrados. El patrón de difracción calculado está basado en un modelo que considera aspectos estructurales, microestructurales e instrumentales. La función que se minimiza por mínimos cuadrados se le denomina residuo (S_y), y se define como [9]:

$$S_y = \sum w_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2, \quad (2.2)$$

donde $y_{i(obs)}$ es la intensidad observada en el i -ésimo paso, $y_{i(calc)}$ es la intensidad calculada en el i -ésimo paso y w_i es el peso ponderado de las observaciones calculadas en cada ciclo para el i -ésimo paso.

S_y es una función compleja que incluye todos los parámetros que dan lugar al patrón de difracción. El objetivo del refinamiento es encontrar los valores de dichos parámetros, de manera tal que S_y alcance el valor mínimo posible.

Para llevar a cabo el refinamiento, se sugiere realizar una medición lenta del patrón de difracción, punto a punto en un intervalo angular 2θ amplio, principalmente en las regiones donde aparezcan picos de difracción. Lo anterior, debido a que las intensidades del patrón de difracción son originadas por un conjunto de factores físicos susceptibles de ser cuantificados. Algunos de esos factores son: la estructura cristalina, las características de la muestra como puede ser la cristalinidad, así como las condiciones instrumentales.

Los criterios de ajuste durante el refinamiento indican el avance del mismo, ayudando a decidir si el modelo propuesto es correcto, así como conocer si se ha caído en un falso mínimo, por lo que es importante tener varios indicadores para cada ciclo. De esta manera, se puede juzgar si el proceso de refinamiento es satisfactorio y conocer cuando se debe detener el refinamiento. Los parámetros más utilizados como criterios de ajuste son [9]:

-
- Residuo del perfil (R_p)

$$R_p = \frac{\sum |y_{i(obs)} - y_{i(calc)}|}{\sum y_{i(obs)}}. \quad (2.3)$$

- Residuo ponderado del perfil (R_{wp})

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i |y_{i(obs)} - y_{i(calc)}|^2}{\sum w_i y_{i(obs)}^2}}. \quad (2.4)$$

- Residuo esperado (R_{exp})

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum w_i y_{i(obs)}^2}}. \quad (2.5)$$

- Factor de Bragg (R_B)

$$R_B = \frac{|\sum I_{k(obs)} - I_{k(calc)}|}{\sum I_{k(obs)}}. \quad (2.6)$$

- Bondad del ajuste (σ^2)

$$\sigma^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}. \quad (2.7)$$

donde $I_{k(obs)}$ e $I_{k(calc)}$ son las intensidades observada y calculada respectivamente, correspondientes a la k -ésima reflexión de Bragg, N es el número de puntos del perfil y P es el número de parámetros refinados.

De acuerdo a Young [9], el parámetro σ^2 permite determinar que tan bueno es el ajuste del patrón experimental respecto al calculado. Lo anterior, dado que σ^2 nos determina que tan bueno es el modelo propuesto respecto del experimental. Se considera que un ajuste es satisfactorio cuando: $1.0 < \sigma^2 < 1.3$.

2.2. Magnetismo

El magnetismo en los materiales es originado por una propiedad intrínseca de los átomos, conocida como el momento magnético asociado a los átomos que constituyen al material,



así como por las interacciones que existen entre dichos átomos. Para estimar la magnitud de los momentos magnéticos, se suele considerar un electrón con carga $-e$ y una masa m_e realizando una órbita circular alrededor del núcleo de un átomo de hidrógeno, la corriente I alrededor del átomo es $I = -e/\tau$ donde $\tau = 2\pi r/v$ es el periodo, $v = |\mathbf{v}|$ es la velocidad y r es el radio de la órbita. La magnitud del momento angular del electrón, $m_e v r$, debe ser igual a \hbar veces el estado base con lo que el momento magnético del electrón será

$$\mu = \pi r^2 I = -\frac{e\hbar}{2m_e} = -\mu_B, \quad (2.8)$$

donde μ_B es el magnetón de Bohr, definido como

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}. \quad (2.9)$$

Con ello el magnetón de Bohr es una unidad ideal para describir el tamaño de los momentos magnéticos, tomando un valor de 9.274×10^{-24} A m² [10,11].

El momento magnético asociado a un átomo está formado por el momento magnético de espín y el momento magnético asociado al movimiento angular orbital. El espín de un electrón es caracterizado con el número cuántico s , que puede tomar valores de $\pm 1/2$. Así de esta manera, la magnitud del momento magnético de espín es igual a $\sqrt{s(s+1)}\hbar$. Por otra parte, el momento magnético asociado al movimiento angular orbital depende del estado ocupado por el electrón, quedando definida su magnitud como $\sqrt{l(l+1)}\hbar$.

Dentro de un campo magnético H , un átomo experimentara una energía $E = g\mu_B H m_s$, ello considerando la contribución del espín. La dependencia con el campo de la energía generara un desdoblamiento de orbitales electrónicos, a ello se le conoce como el efecto Zeeman [10, 12, 13].

Ahora, considerando que los electrones contribuyen al momento magnético del átomo a través del momento angular de espín y del momento angular orbital, el Hamiltoniano asociado



a la energía total de un átomo sometido a un campo magnético H es:

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \mu_B(\mathbf{L} + g\mathbf{S}) \cdot \mathbf{H} + \frac{e^2}{8m_e c^2} \sum_{i=1}^N (\mathbf{H} \times \mathbf{r}_i)^2, \quad (2.10)$$

donde \widehat{H}_0 es el Hamiltoniano del átomo sin presencia de campo magnético, $\mu_B(\mathbf{L} + g\mathbf{S}) \cdot \mathbf{H}$ es la perturbación al Hamiltoniano \widehat{H}_0 debida al momento magnético del átomo (término paramagnético) y $\frac{e^2}{8m_e c^2} \sum_{i=1}^N (\mathbf{H} \times \mathbf{r}_i)^2$ es la perturbación debida al diamagnetismo del átomo.

Un sólido magnético consiste en un gran número de átomos con momentos magnéticos. La magnetización \mathbf{M} es definida como el momento magnético por unidad de volumen. Dicha propiedad se considera que es uniforme a lo largo de todo el sólido, a excepción de sus fronteras o límites. En el vacío no existe una magnetización, por lo cual el campo magnético puede ser descrito por los campos vectoriales \mathbf{B} y \mathbf{H} que son relacionados de manera lineal, es decir,

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}, \quad (2.11)$$

donde $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$ es la permeabilidad magnética del vacío. Los campos magnéticos \mathbf{B} y \mathbf{H} son versiones escaladas uno del otro, el primero medido en Tesla (T) y el segundo medido en A m^{-1} .

Dentro de un sólido magnético la relación entre \mathbf{B} y \mathbf{H} es más complicada y los dos campos vectoriales suelen ser diferentes en magnitud y dirección. La relación vectorial general es

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}). \quad (2.12)$$

Existen casos en que la magnetización \mathbf{M} , es relacionada de manera lineal con el campo magnético \mathbf{H} , cuando ello ocurre el sólido recibe el nombre de material lineal, y en su caso

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}, \quad (2.13)$$

donde χ , es una cantidad adimensional llamada susceptibilidad magnética. De la definición de \mathbf{M} , se observa que en estos casos χ representa el momento magnético inducido por el campo magnético \mathbf{H} por unidad de volumen. Es decir, χ define la respuesta del material a el campo aplicado \mathbf{H} . Los valores de susceptibilidades magnéticas son tabulados en términos de la susceptibilidad magnética molar, χ_m ,

$$\chi_m = \frac{\chi}{V_m}, \quad (2.14)$$

donde V_m es el volumen molar.

Todos los materiales presentan un cierto grado de diamagnetismo, reflejándose como una débil y negativa contribución a la susceptibilidad magnética ($\sim 10^{-6}$ emu mol $^{-1}$). En un material diamagnético, la aplicación de un campo magnético externo, B , induce un momento magnético que se opone al campo magnético aplicado. Desde un punto de vista clásico, la acción de un campo magnético sobre el movimiento orbital de un electrón origina una fuerza electromotriz (f. e. m.), la cual se opone al campo magnético que la origina, ello de acuerdo a la ley de Lenz. Una descripción clásica del magnetismo en un metal muestra que las contribuciones del momento orbital y del espín, compiten con la posibilidad de que la susceptibilidad resultante sea negativa y por lo tanto el metal sea diamagnético, un ejemplo son el cobre y la plata [14].

Por otra parte para un material en el cual sus átomos presentan electrones desapareados, la aplicación de un campo magnético producirá un alineamiento de los momentos magnéticos en la dirección de dicho campo, el grado de alineación dependerá de la fuerza del campo magnético. A este tipo de comportamiento se le conoce como paramagnetismo. En estos materiales la susceptibilidad magnética es positiva.

Una descripción semiclásica del paramagnetismo, puede darse a partir de la función de



Langevin

$$L(y) = \coth(y) - \frac{1}{y}, \quad (2.15)$$

donde $y = \frac{\mu B}{k_B T}$, con μ la magnitud del momento magnético de cada átomo del sistema y k_B la constante de Boltzmann. Para valores pequeños de y , se tiene que:

$$L(y) \approx \frac{y}{3}. \quad (2.16)$$

Definiendo la magnetización de saturación, M_s , como el máximo valor de magnetización que se puede obtener cuando todos los momentos magnéticos están alineados, se tiene que la M_s es proporcional al número de momentos magnéticos por unidad de volumen (n), $M_s = n\mu$. Con lo anterior el cociente de la magnetización, M , y la M_s es de la forma

$$\frac{M}{M_s} \approx \frac{y}{3} = \frac{\mu B}{3k_B T}. \quad (2.17)$$

Para el límite de campos bajos, se tiene que: $\chi \ll 1$ y con ello $B \ll \mu_0 H$, dado que $\chi = M/H$ se tiene que

$$\chi = \frac{n\mu_0\mu^2}{3k_B T}, \quad (2.18)$$

donde $k_B = 1.3807 \times 10^{-23}$ J/K, es la constante de Boltzmann. Por lo tanto, la función de Langevin demuestra que χ es inversamente proporcional a la temperatura, llegando así a lo que establece la llamada ley de Curie [10].

En el año de 1895, Pierre Curie, realizó mediciones de la susceptibilidad magnética para una gran diversidad de materiales. El encontró que la susceptibilidad es independiente de la temperatura para materiales diamagnéticos, pero que ésta variaba de manera inversamente proporcional a la temperatura para los materiales paramagnéticos:

$$\chi = \frac{C}{T}. \quad (2.19)$$



Dicha relación es conocida como la ley de Curie, donde C es la constante de Curie expresada como $C = \frac{\mu_0 N_A \mu_B \mu_{\text{eff}}^2}{3k_B}$, donde μ_{eff} es el momento magnético efectivo.

Desde el punto de vista cuántico, el paramagnetismo se puede describir utilizando la llamada función de Brillouin, la cual muestra que la relación entre la magnetización de un material está en función del momento magnético total del sistema así como del campo magnético aplicado,

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth \left[\frac{(2J+1)y}{2J} \right] - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{y}{2J} \right), \quad (2.20)$$

donde $y = g_J \mu_B J B / k_B T$, con $g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$ (factor de Landé). Cuando se considera que y toma valores muy pequeños, la función de Brillouin, a través de una expansión en serie, permite retomar la ley de Curie:

$$\chi = \frac{n \mu_0 \mu_{\text{eff}}^2}{3k_B T}. \quad (2.21)$$

En materiales que cumplen con la ley de Curie es posible determinar el momento magnético efectivo, μ_{eff} , mediante la expresión [10]:

$$\mu_{\text{eff}} = \left(\frac{3k_B}{\mu_0 N_A \mu_B} \right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{C}. \quad (2.22)$$

Substituyendo las constantes empleando el sistema de unidades cgs, la ecuación 2.22 se reescribe como [10]:

$$\mu_{\text{eff}} = 2.827 \sqrt{C}, \quad (2.23)$$

donde μ_{eff} es expresado en μ_B por unidad de fórmula, mientras que C viene dada en unidades de emu K/mol Oe.

Para el caso de un sistema en que el número de moles de iones magnéticos varía como $(1-x)$, el μ_{eff} puede estimarse a partir de

$$\mu_{\text{eff}} = 2.827 \sqrt{\frac{C}{(1-x)}}. \quad (2.24)$$



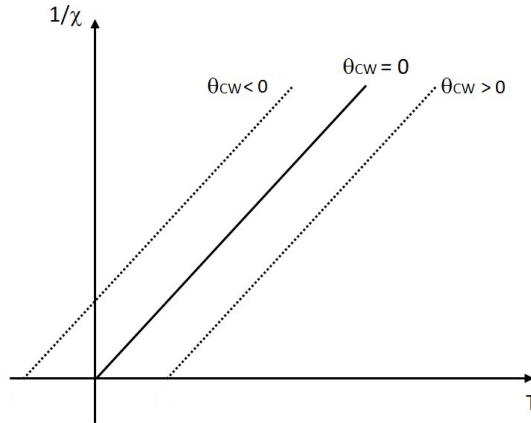


Figura 2.2: Representación gráfica de la ley de Curie-Weiss. Para $\theta_{CW} = 0$ caso paramagnético, $\theta_{CW} > 0$ caso ferromagnético y $\theta_{CW} < 0$ el caso antiferromagnético.

La ley de Curie, describe perfectamente a los materiales cuyos átomos tienen momento magnético permanente, pero orientados aleatoriamente debido a la temperatura. Bajo la aplicación de un campo magnético, los momentos inician una orientación paralela a este y dicha orientación es mayor a menores temperaturas. Sin embargo, tan pronto se quita el campo magnético aplicado, la orientación desaparece, es decir, el material no presenta un ordenamiento magnético intrínseco. Esto es lo que define al paramagnetismo. Sin embargo, es bien conocido que existen materiales con un ordenamiento magnético intrínseco. Los materiales que presentan un orden magnético no obedecen la ley de Curie, en su caso existe una forma más general de dicha ecuación:

$$\chi = \frac{C}{(T - \theta_{CW})}, \quad (2.25)$$

llamada la ley de Curie-Weiss, donde θ_{CW} es la temperatura de Curie-Weiss. Dicha expresión involucra una posible transición magnética a cierta temperatura θ_{CW} . La transición se da entre un estado desordenado (estado paramagnético) y un estado ordenado (ferromagnético para $\theta_{CW} > 0$ o antiferromagnético para $\theta_{CW} < 0$). Cuando $\theta_{CW} = 0$, se tiene lo establecido por la ley de Curie para un material paramagnético (Ec.2.19). La figura 2.2 muestra de manera esquemática el comportamiento del inverso de la susceptibilidad magnética para

los principales tipos de comportamiento magnético; paramagnetismo, antiferromagnetismo y ferromagnetismo.

Los materiales ferromagnéticos, son aquellos que muestran una magnetización espontánea, a partir de cierta temperatura llamada temperatura de Curie (T_C), aún sin la aplicación de un campo magnético. Ésta magnetización consiste en un alineamiento de los momentos magnéticos en la misma dirección, conocida como dirección de fácil magnetización. Por otra parte un material antiferromagnético es aquel en el que existe una interacción negativa entre los momentos magnéticos presentes en el material, a partir de la llamada temperatura de Néel (T_N), dando pie a una configuración donde los momentos entre los vecinos más cercanos se acomodan de forma antiparalela uno respecto del otro.

2.3. Calor específico

El calor específico de un sistema, es definido como la cantidad de calor requerido para incrementar en un grado la temperatura de una unidad de masa del sistema. Así de esta manera, si el calor es dQ y el incremento de la temperatura es dT , el calor específico debe ser expresado como un límite:

$$C_{x,y,\dots} = \lim_{dT \rightarrow 0} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{x,y,\dots}, \quad (2.26)$$

donde x, y, \dots , son cantidades tales como presión, volumen o un campo magnético, las cuales se mantienen constantes durante el proceso. La temperatura del sistema y la forma en que éste es calentado son, en general, los factores de los cuales depende el calor específico.

Existen dos principales formas de calor específico que son C_V y C_P . La primera de ellas se refiere a que la medición del calor específico, se realiza bajo la condición de volumen constante y la segunda forma refiere, a una medición bajo la condición de presión constante. Por convención, c , es utilizada para el calor específico por unidad de masa, y C para el calor



específico molar.

En términos de la energía interna del sistema U , el calor específico se define como el cambio en U debido a un cambio en la temperatura, es decir,

$$C = \left(\frac{dU}{dT} \right). \quad (2.27)$$

Para el caso de materiales sólidos metálicos, el calor específico tendrá dos tipos de contribuciones: una fonónica (C_f) y una electrónica (C_e). Si además el material tiene un ordenamiento magnético, entonces existe una contribución adicional (C_m) asociada a dicho ordenamiento magnético. De esta manera el calor específico, medido a presión constante, para un material con ordenamiento magnético puede escribirse como:

$$C_P(T) = C_e + C_f + C_m. \quad (2.28)$$

Usualmente la presencia de elementos de tierras raras origina, que en el calor específico, surja una contribución asociada al campo eléctrico cristalino (CEF, del inglés “Crystalline Electric Field”), C_{CEF} , que es generado por un conjunto de iones de la tierra rara organizados en la estructura cristalina.

2.3.1. Calor específico fonónico (C_f)

En la teoría clásica de los calores específicos, la energía media a una temperatura dada se calcula teniendo en cuenta todas las energías posibles y calculando el valor promedio mediante la estadística de Boltzmann. Al hacer el cálculo de la energía media se llega a la conclusión de que, a cada grado de libertad de las partículas del sistema le corresponde una energía media $k_B T/2$, donde $k_B = 1.3806 \times 10^{-23}$ J/K es la constante de Boltzmann (este es el llamado principio de equipartición de la energía). Así, en los gases monoatómicos, donde



cada partícula tiene tres grados de libertad, la energía media por partícula sería $3k_B T/2$. La energía interna por mol sería:

$$U(T) = \frac{3}{2} N_A k_B T, \quad (2.29)$$

donde N_A es el número de Avogadro, y en consecuencia, la capacidad calorífica molar sería $C = (3/2)k_B N_A$. En un sólido, si se consideran las vibraciones independientes de los átomos, todos con la misma frecuencia y considerando tres grados de libertad, se obtiene una energía molar promedio de valor $3N_A k_B T$, de la que se deduce un calor específico molar de $3N_A k_B = 3R$, donde $R = 8.314 \text{ J/mol K}$ es la constante universal de los gases.

Según el modelo desarrollado por Debye en 1912 el origen de este comportamiento hay que buscarlo en la estadística cuántica, a la que obedece la excitación de las vibraciones de un sólido, como en el hecho de que las vibraciones se distribuyen en modos acústicos y ópticos. Dado que los átomos están enlazados entre sí por enlaces químicos, el movimiento de un átomo en torno a su posición provoca que los átomos contiguos respondan a ese movimiento. Los enlaces químicos pueden suponerse como resortes que se estiran y encogen repetidas veces durante el movimiento oscilatorio. Como resultado, muchos átomos vibran al unísono, y este movimiento colectivo se expande a lo largo del sólido. Cada tipo de red posee sus propios modos característicos o frecuencias de vibración, llamados modos normales, y el movimiento vibracional colectivo de toda la red es una combinación o superposición de muchos modos normales. Para una red diatómica, como el GaAs, existen modos de baja frecuencia llamados modos acústicos, en los que los átomos pesados y ligeros tienden a vibrar en fase o al unísono; y hay modos de alta frecuencia, llamados modos ópticos, en los que vibran fuera de fase. Un modelo simple para analizar estos modos de vibración consiste en una cadena lineal de átomos alternantes, con una gran masa M y con una pequeña masa m , unidos entre sí por resortes (\leftrightarrow) de la siguiente forma:

$$\leftrightarrow m \leftrightarrow M \leftrightarrow m \leftrightarrow M \leftrightarrow m \leftrightarrow M \leftrightarrow m \leftrightarrow M \leftrightarrow m \leftrightarrow M \leftrightarrow \quad (2.30)$$



Cuando uno de los resortes se estira o se encoge en una magnitud Δx , se ejerce una fuerza sobre las masas adyacentes de magnitud $\nu\Delta x$, donde ν es la constante elástica del resorte. Como varios resortes se estiran y se encogen al unísono, tienen lugar modos longitudinales de vibración, con movimientos de cada átomo a lo largo de la dirección de la cadena. Cada modo normal tiene una frecuencia particular ω y un vector de onda $k = 2\pi/\lambda$, donde λ es la longitud de onda y la energía E , asociada al modo de vibración, viene dada por $E = \hbar\omega$. También existen modos normales transversales, en los que los átomos vibran hacia adelante y hacia atrás en direcciones perpendiculares a la línea de los átomos. La figura 2.3, muestra la dependencia que tiene ω en función de k en los modos longitudinales: banda acústica de baja frecuencia y la banda óptica de alta frecuencia. Se puede observar que el segmento óptico presenta una continua disminución de la frecuencia. Las dos ramas tienen frecuencias límites de $\sqrt{2\nu/M}$ y $\sqrt{2\nu/m}$, respectivamente, con una brecha de energía en el borde de la primera zona de Brillouin $k = \pi/a$, donde a es la distancia entre los átomos m y M en equilibrio. Las zonas de Brillouin son regiones del espacio recíproco donde los estados físicos que existen en ella, son equivalentes en todo el sólido [15–17].

Las ondas viajeras de las vibraciones atómicas, localizadas en sólidos y llamadas fonones, están cuantizadas con una energía $\hbar\omega = h\nu$, donde $\nu = \omega/2\pi$ es la frecuencia de vibración de la onda [18].

En la aproximación de Debye se considera válida la relación de dispersión $\omega = v_s k$, con v_s la velocidad del sonido. Dicha relación es válida para valores pequeños de ω (correspondientes a valores pequeños de k , es decir, longitudes de onda muy largas). Las ondas acústicas que pueden propagarse en un sólido en todas direcciones del espacio, serán las que tengan un valor de k contenidos en una esfera de radio k_D . El número de ondas posibles con valores comprendidos entre k y $k + dk$, será proporcional al volumen comprendido entre las esferas de

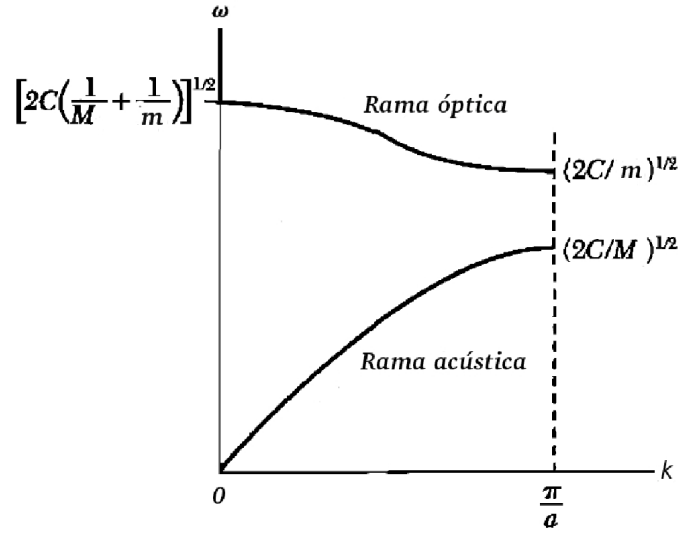


Figura 2.3: Ramas óptica y acústica de la relación de dispersión en el caso de una red lineal diatómica, en donde se muestran las frecuencias límites en $k = 0$ y $k = \pi/a$.

radio k y $k + dk$. Si llamamos g a la constante de proporcionalidad, dicho número será [19,20]:

$$dN = g4\pi k^2 dk = \frac{4\pi g}{v_s^3} \omega^2 d\omega. \quad (2.31)$$

Teniendo en cuenta que la excitación de las vibraciones obedece a la estadística de Bose-Einstein, podemos calcular la energía total asociada a la excitación de ondas elásticas en un sólido, para ello multiplicamos la energía ($\hbar\omega$) asociada a una onda de frecuencia ω por el número de fonones excitados a una temperatura dada, $n(\omega)$, y por el número total de ondas posibles con frecuencia comprendida entre ω y $\omega + d\omega$, e integramos entre cero y la frecuencia máxima para obtener la energía del sistema [19,20]:

$$U(T) = \frac{4\pi g\hbar}{v_s^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} d\omega. \quad (2.32)$$

Ahora al realizar el cambio de variable $x = \hbar\omega/k_B T$, se pone todo en función de x de la

siguiente manera:

$$\omega = \frac{k_B T}{\hbar} x \quad , \quad d\omega = \frac{k_B T}{\hbar} dx. \quad (2.33)$$

Al substituir en la ecuación (2.32), obtenemos:

$$U(T) = \frac{4\pi g k_B^4}{v_s^3 \hbar^3} T^4 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \quad (2.34)$$

donde el límite superior de la integral $x_D = \hbar(\omega_D/k_B T) = \Theta_D/T$, siendo Θ_D la temperatura de Debye. El volumen de la esfera de radio k_D es $4\pi k_D^3/3$, y dicha cantidad multiplicada por g resulta ser el número total de modos, que también se puede escribir como 3 (los grados de libertad) por el número de átomos N . Tomando en cuenta la definición de la temperatura de Debye, la ecuación 2.34 se puede escribir de la siguiente forma:

$$U(T) = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx. \quad (2.35)$$

El calor específico es obtenido a través de la derivada de la energía respecto a la temperatura. Por lo tanto derivando la ecuación 2.35 respecto a T se obtiene que:

$$C(T) = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 F \left(\frac{\Theta_D}{T} \right), \quad (2.36)$$

donde $F \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)$ es conocida como la función de Debye.

Para el caso de bajas temperaturas ($T \ll \Theta_D$), $k_B T \ll \hbar\omega_D$, por lo tanto, x_D es muy grande y se puede considerar infinito, de manera que la integral en la ecuación 2.35 no depende de la temperatura y vale $\pi^4/15$, entonces:

$$U(T) = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \frac{\pi^4}{15}, \quad (2.37)$$



y por lo tanto, la capacidad calorífica molar será:

$$C(T) = \frac{dU(T)}{dT} = \beta T^3, \quad (2.38)$$

con β una constante. Dicha expresión es conocida como la ley T^3 de Debye, la cual en general, coincide con los resultados experimentales.

Por otra parte, para el caso de altas temperaturas ($T \gg \Theta_D$), $k_B T \gg \hbar \omega_D$, por lo tanto x_D es mucho menor que 1 en todo el intervalo de integración, por lo que podemos desarrollar la exponencial $e^x = 1 + x$, de manera que el denominador de la integral en la ecuación 2.35 vale x y el integrando es igual a x^2 . Resolviendo tenemos que:

$$U(T) = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \frac{x_D^3}{3}, \quad (2.39)$$

sustituyendo el valor de x_D ,

$$U(T) = 3Nk_B T \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^3 = 3Nk_B T. \quad (2.40)$$

Por lo que la capacidad calorífica será constante y coincide con el valor clásico propuesto por Dulong-Petit (considerando la capacidad molar $N = N_A$):

$$C = \frac{dU(T)}{dT} = 3N_A k_B = 3R, \quad (2.41)$$

donde $R = 8.314 \text{ J/mol K}$ es la constante universal de los gases. El modelo de Debye, en las aproximaciones mencionadas, es capaz de explicar la contribución fonónica al comportamiento del calor específico de los sólidos, en particular en la región de bajas y de altas temperaturas con expresiones sencillas [19, 20].



2.3.2. Calor específico electrónico (C_e)

A bajas temperaturas, el calor específico en un metal se desvía de lo predicho por el modelo de Debye. Lo anterior, debido a que la contribución de los electrones de conducción a bajas temperaturas juega un papel más importante que la atribuida a los fonones. En la física del estado sólido, el calor específico electrónico, C_e , describe la contribución de los electrones de conducción al calor específico.

La estadística de Maxwell-Boltzmann predice que la energía térmica para un electrón es $\frac{3}{2}k_B T$, partiendo de este hecho para N electrones por unidad de volumen el calor específico será $\frac{3}{2}Nk_B$ por unidad de volumen. Este resultado proviene de considerar a los electrones como partículas clásicas; lo que significa que la función de distribución de los electrones en las diferentes energías, está dada por una distribución de Maxwell-Boltzmann. Sin embargo, se tiene que la contribución electrónica al calor específico a temperatura ambiente es usualmente solo el 1% de este valor.

La solución a ésta discrepancia se obtuvo hasta que se consideró que los electrones en un metal cumplen el principio de exclusión de Pauli, y por lo tanto su distribución de probabilidad en los diferentes estados de energía obedece a la estadística de Fermi-Dirac:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - \mu)/k_B T]}, \quad (2.42)$$

donde μ es el potencial químico [21]. Con dicha estadística el número total de electrones en el sistema es dado por

$$N_e = \int_0^\infty f(E)N(E) dE, \quad (2.43)$$

donde $N(E)$ es la densidad de estados electrónicos.

El potencial químico, μ , depende de la temperatura y viene dado por

$$\mu(T) = \mu_0 - \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \left(\frac{N'(E)}{N(E)} \right)_{E=E_F}, \quad (2.44)$$

donde $N'(E)$ es la derivada respecto a la energía de $N(E)$ y μ_0 es el potencial químico a $T = 0$ K. La densidad de estados para un gas de electrones libres es una función de tipo parabólica en la energía: $N(E) = AE^{1/2}$, con A una constante. Con lo anterior la ecuación 2.44 se reescribe como $\mu(T) = \mu_0[1 - (\pi k_B T/E_F)^2/12]$. μ_0 es conocido como la energía de Fermi E_F , la correspondiente temperatura $T_F = E_F/k_B$ llamada temperatura de Fermi tiene un valor de 5×10^4 K, para el caso en que $T \ll T_F$ se tiene que $\mu(T) \approx E_F$ [19].

Solamente los electrones con una energía $\sim k_B T$ pueden ser excitados térmicamente debido a que los estados por debajo de ésta energía se encuentran llenos. Así, considerando la temperatura de Fermi, T_F , solamente una fracción $\sim T/T_F$ de todos los electrones en un metal pueden contribuir al calor específico.

La energía de N electrones a una temperatura T , puede escribirse como

$$U = \int_0^\infty E f(E) N(E) dE = \int_0^\infty (E - \mu) f(E) N(E) dE + N_e \mu, \quad (2.45)$$

donde el número total de electrones en el sistema, viene dado por la ecuación 2.43. Al derivar la ecuación 2.45 con respecto a la temperatura, se obtiene que

$$C_e = \int_0^\infty (E - \mu) N(E) \frac{df(E)}{dT} dE. \quad (2.46)$$

Ahora, haciendo el cambio de variable, $x = (E - \mu)/k_B T$, se tiene que

$$\frac{df}{dT} = \frac{df}{dx} \frac{dx}{dT} = \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} \left(\frac{\mu'}{k_B T} + \frac{x}{T} \right), \quad (2.47)$$

con lo anterior, la ecuación 2.46 queda como:

$$C_e = (k_B T)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x e^x}{(e^x + 1)^2} \left(\frac{\mu'}{k_B T} + \frac{x}{T} \right) N(\mu + k_B T x) dx. \quad (2.48)$$

Al expandir el término $N(\mu + k_B T x)$ en una serie de Taylor alrededor de μ , ignorando términos no lineales de T , y considerando que $\frac{x e^x}{(e^x + 1)^2}$ es una función par, la ecuación 2.48 se reescribe como

$$C_e = (k_B T)^2 \frac{N(E_F)}{T} 2 \int_0^{\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)} dx, \quad (2.49)$$

donde se ha reemplazado $N(\mu)$ por $N(E_F)$, que representa la densidad de estados al nivel de Fermi. El valor numérico de la integral en la ecuación 2.49, es $\pi^2/6$, por lo tanto

$$C_e = \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 N(E_F) T = \gamma T, \quad (2.50)$$

donde $\gamma = \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 N(E_F)$, es conocido como el coeficiente de Sommerfeld y comúnmente es expresado en unidades de mJ/mol K². Existe una relación directamente proporcional entre γ y la masa efectiva, m^* [19],

$$\gamma = \frac{k_B^2}{3 \hbar^2} (\pi^2 \Omega^2 Z N_A)^{\frac{1}{3}} m^*, \quad (2.51)$$

donde Z es el número de electrones por unidad de celda, Ω es el volumen de la celda unitaria y N_A es el número de Avogadro.

Los elementos clasificados como metales alcalinos (K, Na, Li, ...), así como los llamados metales nobles (Cu, Au y Ag), se consideran bien descritos por la teoría del electrón libre [22]. Dado lo anterior, utilizando el coeficiente de Sommerfeld (γ_0) de alguno de estos elementos, se puede estimar la proporción que tiene la m^* en un material HF, respecto a la masa del

electrón libre, m_e , es decir, [19]

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{m^*}{m_e}. \quad (2.52)$$

2.3.3. Calor específico magnético (C_m)

En un material magnético se debe de considerar otro tipo de contribución al calor específico proveniente del ordenamiento magnético presente en el material. La contribución magnética, C_m , se origina a partir de la presencia de electrones $4f$ en materiales que contiene elementos de tierras raras. Dichos electrones son responsables del ordenamiento magnético en este tipo de materiales.

En un material ferromagnético la configuración de espines orientados en la dirección de fácil magnetización existe solo cuando $T < T_C$. A temperaturas por arriba del cero absoluto, las agitaciones térmicas causan una desviación de dicha configuración originando una perturbación que se propaga a través de la red cristalina vía acoplamiento de los espines. A bajas temperaturas ésta propagación adopta la forma de una superposición de ondas cuantizadas llamadas magnones [14, 19, 20].

Al considerar una cadena lineal de espines en un ordenamiento ferromagnético, la forma de la relación de dispersión de magnones en una red cristalina es, en general, de la forma [19]:

$$\omega_k = F_f \frac{2J S a^2}{\hbar} k^2, \quad (2.53)$$

donde J es la magnitud de la integral de intercambio, k es la longitud de onda, a es la longitud de red cristalina, mientras F_f es una constante que depende de la estructura cristalina [23].

Los magnones obedecen la misma ley de distribución que gobierna a los fonones, llamada la distribución de Planck [19]. Para un número promedio de partículas en equilibrio térmico se tiene que:

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{[\exp(\hbar\omega_k/k_B T) - 1]}. \quad (2.54)$$



Los magnones, para el caso de un material ferromagnético, poseen una sola dirección de polarización para cada valor de k . En tres dimensiones el número de modos con un vector de onda menor que k es $n(k) = V/(2\pi)^3(4/3)\pi k^3$, donde V es el volumen del cristal. De esta manera, el número de magnones con frecuencias entre ω y $\omega + d\omega$ es $D(\omega)d\omega = (V/2\pi^2)k^2 (dk/d\omega)d\omega$. A partir de la ecuación 2.53, $dk/d\omega = k/2\omega$ por lo tanto:

$$D(\omega) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{\hbar}{2JSa^2F_f} \right)^{3/2} \omega^{1/2}. \quad (2.55)$$

La energía de los magnones puede ser obtenida a través de:

$$U = \int \hbar\omega D(\omega) \langle n_k \rangle d\omega. \quad (2.56)$$

Sustituyendo las ecuaciones 2.53, 2.54 y 2.55, en la ecuación 2.56, se obtiene que:

$$U = \frac{(2JS)V_m}{4\pi^2 a^3 F_f^{3/2}} \left(\frac{k_B T}{2JS} \right)^{5/2} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \zeta\left(\frac{5}{2}; 1\right), \quad (2.57)$$

donde Γ es la función gamma y ζ es la función zeta de Riemann. Con $\Gamma(5/2) = 3\pi^{1/2}/4$ y $\zeta(5/2; 1) = 1.341$, la expresión anterior lleva a que

$$C_m = S_f R \left(\frac{k_B T}{2JS} \right)^{3/2}, \quad (2.58)$$

que proporciona el valor del calor específico magnético, a campo magnético cero. S_f es una cantidad que depende del tipo de estructura cristalina del sistema bajo consideración. $S_f \approx 0.113, 0.113/2$ y $0.113/4$ para el caso de una estructura simple cúbica (*sc*), centrada en el cuerpo (*bcc*) y centrada en la caras (*fcc*) respectivamente. Así, a bajas temperaturas, la contribución al calor específico debida a magnones es de la forma $T^{3/2}$, lo que difiere de la contribución T^3 debida a fonones, los cuales obedecen las misma ley de distribución. La



diferencia recae en la relación de dispersión [19, 20].

Algunos elementos magnéticos de tierras raras poseen una fuerte anisotropía debida a la interacción entre las distribuciones de carga de los iones que no son esféricas y el campo eléctrico cristalino (CEF, del inglés “Crystalline Electrical Field”). Dicha interacción propicia la formación de una brecha energética, Δ , en la relación de dispersión de los magnones. La existencia de la brecha origina la aparición de un término exponencial en el calor específico magnético, es decir,

$$C_m \sim T^{3/2} \exp(-\Delta/k_B T). \quad (2.59)$$

La mayoría de los materiales que presentan un ordenamiento ferromagnético son metálicos y por lo tanto, a bajas temperaturas, su calor específico contiene un término electrónico γT y un término fonónico βT^3 . Por lo tanto, ignorando aquellos que poseen una brecha energética, el calor específico a bajas temperaturas para un material metálico con ordenamiento ferromagnético debe ser escrito de la forma:

$$C_P(T) = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^{3/2}. \quad (2.60)$$

Para el caso de materiales con ordenamiento antiferromagnético, los cálculos siguen el mismo camino que para el caso ferromagnético, obteniendo una contribución al calor específico de la forma [19]:

$$C_m = S_{af} R \left(\frac{k_B T}{2J'S} \right)^3, \quad (2.61)$$

donde nuevamente S_{af} es una constante que depende de la estructura cristalina. De esta manera, se encuentra que para un material antiferromagnético, la contribución magnética al calor específico tiene la misma forma que el calor específico fonónico derivado del modelo de Debye. De igual manera que en el caso ferromagnético, la existencia de una brecha en la relación de dispersión de magnones ocasiona que surja un término exponencial en la ecuación

2.61, por lo tanto

$$C_m \sim T^3 \exp(-\Delta/k_B T). \quad (2.62)$$

2.3.4. Calor específico de campo eléctrico cristalino (C_{CEF})

En materiales que contienen elementos de tierras raras, como lo es en nuestro caso el Yb, el calor específico suele presentar una contribución asociada al campo eléctrico cristalino que genera la presencia de los iones de la tierra rara agrupados en la estructura cristalina.

Para un átomo el número cuántico J , corresponde al momento angular total. Dicho número refleja el hecho de que un átomo tiene una simetría rotacional y su estado base puede presentar un grado de degeneración igual a $(2J + 1)$. Ahora si colocamos al átomo en una estructura cristalina, el grado de degeneración ya no será el mismo, dado que los iones cercanos al átomo producirán una distribución de carga que originará un campo eléctrico. Dicho campo producido es conocido como el campo eléctrico cristalino comúnmente conocido como campo cristalino. Los nuevos eigen-estados son eigen-estados del CEF, que usualmente son combinaciones lineales de los $(2J + 1)$ eigen-estados originales, originan que la simetría no sea de tipo esférica.

La contribución C_{CEF} , partiendo del hecho que se tiene una contribución originada por la presencia del ión Yb^{3+} en una estructura cristalina de tipo cúbica, es de la forma [24]:

$$C_{\text{CEF}}(T) = \frac{R}{T^2} \cdot \frac{\kappa_1^2 e^{-(\kappa_1/T)} + \kappa_2^2 e^{-(\kappa_2/T)} + (\kappa_1 + \kappa_2)^2 e^{-[(\kappa_1 + \kappa_2)/T]}}{[1 + e^{-(\kappa_1/T)} + e^{-(\kappa_2/T)}]^2}. \quad (2.63)$$

donde $R = 8.314 \text{ J/mol K}$ y $n = 3$ es el número de átomos por fórmula para el caso de la aleación YbNi_2 . Los parámetros κ_1 y κ_2 son brechas energéticas que indican la separación entre los desdoblamientos del estado base degenerado, asociado a los iones Yb^{3+} con $J = 7/2$.

2.3.5. Resistividad eléctrica

La resistividad eléctrica, ρ , es una propiedad fundamental en un sólido conductor, la cual puede ser determinada experimentalmente sin mucha dificultad y ha sido usada por mucho tiempo como una herramienta para investigar diversos fenómenos físicos y micro estructurales. La resistividad eléctrica en un metal usualmente se incrementa con la temperatura, mientras que para un material semiconductor usualmente decae con la temperatura.

Drude fue el primero en plantear que los electrones son los responsables del transporte de carga en un material. Cuando un campo eléctrico, E , es aplicado a un metal los electrones de carga, e , son acelerados debido a una fuerza electrostática de magnitud eE . Una vez que los electrones han viajado a través del metal un tiempo, τ , los electrones colisionan con los iones del metal y son dispersados, transfiriendo su energía cinética a la red cristalina del sólido. La velocidad media de los electrones, ν_D , viene dada por:

$$\nu_D = \frac{Ee\tau}{m_e}, \quad (2.64)$$

donde m_e es la masa del electrón. Si la densidad volumétrica de los electrones es n , entonces la corriente eléctrica por unidad de área, j , es

$$j = ne\nu_D = \frac{ne^2\tau E}{m_e}. \quad (2.65)$$

Esta es la llamada ley de Ohm, de donde la conductividad eléctrica σ de un material es definida como $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e}$ [25]. La resistividad eléctrica, ρ , se define como el inverso de la conductividad eléctrica, es decir, $\rho = 1/\sigma$, por lo tanto

$$\rho = \frac{m_e}{ne^2\tau}. \quad (2.66)$$

Ahora para obtener una estimación de ρ a partir de la ecuación 2.66, los valores de n y



τ son necesarios. Si tomamos el tiempo de relajación τ igual a λ/ν_0 , donde λ es el camino libre medio del electrón y ν_0 es la velocidad térmica de los electrones, a partir de la ley de equipartición de energía $(m_e\nu_0^2)/2 = (3k_B T)/2$, se tiene que

$$\rho = \frac{(3k_B m_e T)^{1/2}}{n\lambda e^2}. \quad (2.67)$$

La resistividad eléctrica en un metal es dominada a temperatura ambiente por colisiones de los electrones de conducción con los fonones de la red cristalina, y a bajas temperaturas con defectos estructurales, sin embargo, puede haber otro tipo de dispersiones electrónicas que contribuyan a la resistividad.

La resistividad eléctrica de un material conductor puede ser expresada a partir de la regla de Matthiessen, la cual nos indica que la resistividad eléctrica en un material será resultado de la suma de las dispersiones electrónicas producidas por causas diferentes, presentes en el material, es decir, para un material conductor con presencia de un ordenamiento magnético se tiene que [26]

$$\rho = \rho_0 + \rho_f + \rho_e + \rho_m, \quad (2.68)$$

donde ρ_0 es la resistividad residual debida a defectos del material (vacancias, impurezas, etc.), ρ_f es la contribución debida a fonones, ρ_e es la contribución debido a electrones y ρ_m es la contribución debida a un ordenamiento magnético en el material. A excepción de ρ_0 , las demás contribuciones son dependientes de la temperatura. La contribución ρ_f es lineal para altas temperaturas, $\rho_f \sim T$, y a bajas temperaturas $\rho_f \sim T^5$ [27]. La contribución ρ_e tiende a ser cuadrática en T , $\rho_e \sim T^2$. Para un HF, la resistividad eléctrica a 300 K usualmente presenta un valor de entre 50 a 200 $\mu\Omega$ cm, alrededor de dos veces el valor para un metal ordinario.

Por otra parte para un material conductor con ordenamiento magnético, la dispersión asociada a magnones es el principal mecanismo que da origen a la resistividad eléctrica a

bajas temperaturas. En un material ferromagnético, los magnones son cuasi-partículas que describen excitaciones colectivas originadas por el alineamiento de los espines. La brecha energética, Δ , es originada por la anisotropía de la interacción de intercambio y por lo tanto depende de las características estructurales del material bajo consideración. El rango de dispersión y por lo tanto la contribución a la resistividad eléctrica debida a magnones, ρ_m , es proporcional al número de magnones presentes en el material. Dicha cantidad de magnones depende de la temperatura y de la forma de la curva de dispersión. Sin embargo, la forma de la curva de dispersión juega un papel menos importante si la brecha energética es comparable o en su caso mayor que $k_B T$, debido a que en este caso la densidad de magnones n_m se incrementa de manera exponencial con la temperatura. Así de esta manera, se espera que el inverso del tiempo de relajación sea de la forma [27]

$$\tau^{-1} \propto n_m \propto e^{-\Delta/k_B T}, \quad (2.69)$$

por lo tanto la contribución a la resistividad eléctrica será de la forma

$$\rho_m \propto e^{-\Delta/k_B T}. \quad (2.70)$$

Por lo tanto, para un material ferromagnético, a bajas temperaturas la resistividad eléctrica tendrá dos tipos de contribuciones, una magnonica y una fonónica. La contribución asociada a magnones, se incrementara exponencialmente con la temperatura, mientras la contribución fonónica será proporcional a T^5 .

2.4. Efecto Kondo

El efecto Kondo describe el proceso mediante el cual un ión magnético es apantallado por los espines de los electrones de conducción, para finalmente formar un centro de dispersión

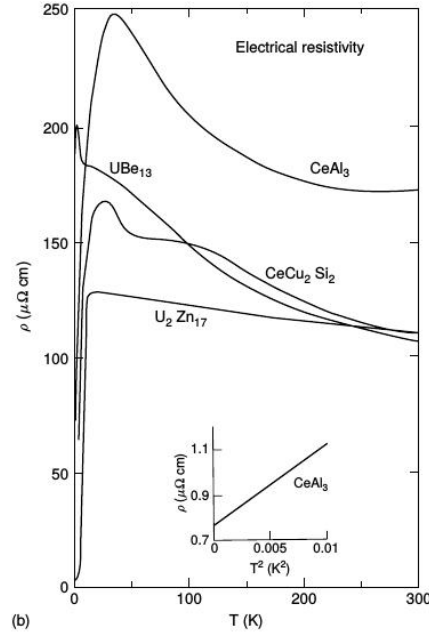


Figura 2.4: Curvas de resistividad eléctrica (ρ) como función de la temperatura, correspondientes a CeCu_2Si_2 , CeAl_3 , UBe_{13} y U_2Zn_{17} . Se puede observar, a bajas temperaturas, un incremento hasta un valor máximo de la resistividad eléctrica.

de espín a bajas temperaturas. Dicho proceso es continuo y toma lugar una vez que el campo magnético o la temperatura está por debajo de una escala energética llamada la temperatura de Kondo (T_K). Dicho proceso actúa como un potencial dispersivo sobre los electrones, generando un incremento en la resistividad eléctrica a bajas temperaturas. En un sistema HF, dicha dispersión sucede en cada punto de la red cristalina generando una coherencia en el sistema, lo cual se refleja a bajas temperaturas como un incremento de la resistividad eléctrica hasta un valor máximo [28]. Este tipo de comportamiento se ha observado en compuestos tales como el CeCu_2Si_2 , CeAl_3 [29–31], UBe_{13} [32], UCd_{11} [33] o el U_2Zn_{17} [34] (figura 2.4 [35]).

En este tipo de sistemas, la resistividad eléctrica es modelada mediante la relación

$$\rho(T) = \rho_0 + aT^2 - b \ln(T) + cT^5, \quad (2.71)$$

donde ρ_0 es la resistividad residual, aT^2 es la contribución de las interacciones electrón-electrón, cT^5 es debido a la dispersión electrón-fonón a bajas temperaturas y el término $-b \ln(T)$ es la contribución asociada al efecto Kondo [28].

2.5. Interacción Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida

Dentro de un metal, los momentos magnéticos localizados interactúan entre sí de forma indirecta a través de los electrones de conducción. Dicha interacción es conocida como la interacción de intercambio Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida, usualmente llamada RKKY. Un momento magnético localizado interactúa con el espín de un electrón de conducción, dicho electrón a su vez interactúa con otro momento magnético localizado a una distancia r del primero, así de esta manera dos momentos se acoplan de manera indirecta. Esta teoría fue inicialmente propuesta en 1954 por Ruderman y Kittel [36], y posteriormente extendida por Kasuya y Yosida [37] para llegar a la forma que actualmente se conoce. El acoplamiento J_{RKKY} de los momentos magnéticos dependerá de la distancia r de la siguiente manera

$$J_{\text{RKKY}} \propto \frac{\cos(2k_F r)}{r^3}, \quad (2.72)$$

asumiendo una superficie de Fermi esférica de radio k_F . La interacción es de largo alcance y presenta una dependencia de la distancia r de tipo oscilatoria (figura 2.5), con lo cual el acoplamiento de los momentos será oscilatorio con una longitud de onda πk_F por la forma de la superficie de Fermi. El tipo de ordenamiento magnético (FM o AFM) presente en el material dependerá de la distancia entre los momentos magnéticos. Un ordenamiento ferromagnético (FM) corresponde a $J_{\text{RKKY}} > 0$, mientras un ordenamiento antiferromagnético (AFM) corresponde para $J_{\text{RKKY}} < 0$ (figura 2.5).

De esta forma la interacción RKKY provee un importante mecanismo de acoplamiento magnético indirecto entre momentos magnéticos localizados.



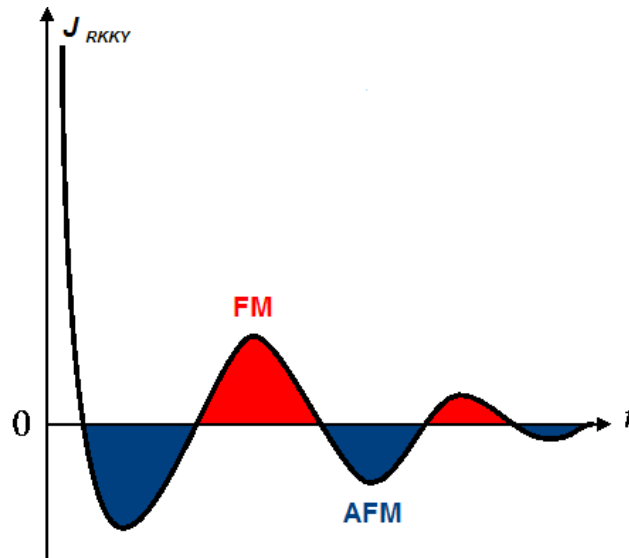


Figura 2.5: Interacción de intercambio indirecta J_{RKKY} como función de la distancia r entre momentos magnéticos localizados. Un ordenamiento ferromagnético (FM) corresponde a $J_{RKKY} > 0$, mientras un ordenamiento antiferromagnético (AFM) corresponde para $J_{RKKY} < 0$.

2.6. Fermiones pesados

En 1976, Andres *et. al.* fueron los primeros en reportar las propiedades físicas del compuesto intermetálico CeAl_3 [38]. Los resultados mostraron que el CeAl_3 presentaba un coeficiente de Sommerfeld del orden de 1620 mJ mol/K^2 , lo que reflejaba una gran masa efectiva de los electrones de conducción. El compuesto CeAl_3 fue el primer miembro de una extensa familia de compuestos hoy en día conocidos como fermiones pesados (HF, del inglés “Heavy Fermion”).

Los HF son materiales intermetálicos que contienen elementos con electrones f , como el Cerio (Ce) e Iterbio (Yb), en el inicio y en el fin de la serie de los lantánidos respectivamente, o Uranio (U) en la serie de actínidos. Estos materiales presentan generalmente una configuración electrónica del tipo $4f^n 5d^1 6s^2$ para las tierras raras ($5f^n 6d^1 7s^2$ en el caso de los actínidos) con el orbital f parcialmente lleno, mientras que los electrones de los orbitales d y f forman en ocasiones una banda de conducción. La inestabilidad de los electrones f

en los elementos de tierras raras, en la frontera entre ser considerados como localizados o itinerantes, les proporciona un carácter ambiguo.

Los HF se distinguen por presentar un valor grande del coeficiente de Sommerfeld (γ), del orden de 100 – 1000 veces mayor al predicho por la teoría del electrón libre. El nombre de fermión pesado proviene del hecho de que en estos materiales los electrones de conducción, por debajo de ~ 10 K, se comportan con una masa efectiva entre 100 – 1000 veces mayor a la del electrón libre.

Los sistemas clasificados como HF, exhiben una variedad de fenómenos físicos tales como anomalías en la resistividad eléctrica (ρ) a bajas temperaturas (efecto Kondo), superconductividad [39] y magnetismo [40]. La presencia de un ordenamiento magnético a bajas temperaturas en los HF, está asociado al momento magnético de los electrones f del elemento de tierra rara [41, 42].

Sin embargo, al reducirse la T del sistema la χ se torna independiente de T , es decir tipo Pauli, lo que supone un aniquilamiento o blindaje del momento magnético del ión en analogía con lo que ocurre en el efecto Kondo. Este cruce, desde un comportamiento magnético a altas temperaturas hacia otro no magnético cuando se disminuye la T del sistema, contiene una física enteramente original.

De una manera general, las propiedades físicas de los HF son descritas por la competencia entre dos interacciones: el blindaje parcial de los momentos magnéticos por los electrones de conducción (efecto Kondo) y la interacción magnética indirecta colectiva de largo alcance entre los momentos localizados (interacción RKKY: Ruderman-Kittel-Kosiy-Yosida [36,37]).

El estado magnético de los HF es definido cuando la interacción RKKY es mayor que el efecto Kondo, y el estado no magnético es definido en la situación contraria. La cuestión más interesante sucede cuando la competencia entre ambas interacciones es balanceada.

En general los fermiones pesados pueden ser encontrados en una variedad de estados fundamentales: superconductores con coexistencia de un estado magnético, ordenamientos

antiferromagnético y ferromagnético, comportamientos de líquidos de Fermi y líquido singular de Fermi, así como los llamados aislantes Kondo.

Ejemplos de HF que presentan superconductividad son: CeCu_2Si_2 [43], UBe_{13} [44], UPt_3 [45]. Adicionalmente en los HF se ha observado la coexistencia de superconductividad y magnetismo, tal es el caso del compuesto URu_2Si_2 , donde un ordenamiento de tipo antiferromagnético a una temperatura de Néel (T_N) de 17 K, persiste dentro del estado superconductor con una temperatura crítica (T_C) de 1.3 K [46]. La superconductividad que presentan este tipo de materiales es usualmente clasificada como no convencional, es decir, no se apega a la teoría de Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) [47].

2.7. Criticidad cuántica

2.7.1. Transiciones de fase

Las transiciones de fase son tradicionalmente clasificadas en transiciones de primer orden y transiciones de fase de segundo orden. Las transiciones de fase de primer orden ocurren con una coexistencia de fases, ejemplo de ello es la transición de agua a hielo a 0 °C, o de agua a vapor a 100 °C. Por otra parte en las transiciones de fase de segundo orden las fases no coexisten, ejemplo de ello es la transición paramagnética-ferromagnética inducida por la temperatura. Ambas transiciones pueden ser estudiadas por la termodinámica y son caracterizadas por singularidades en las magnitudes físicas en el punto de transición, siempre y cuando la transición sea continua. Este tipo de transición puede ser caracterizada básicamente por el llamado parámetro de orden, en la transición paramagnética-ferromagnética la magnetización es el parámetro de orden [48].

Alrededor de una transición de fase continua las correlaciones espaciales de sus fluctuaciones se tornan de largo alcance y próximas al punto crítico su longitud de escala típica ξ

diverge como,

$$\xi \propto |t|^{-\nu}, \quad (2.73)$$

donde ξ es la longitud de correlación, ν es el exponente crítico y t un parámetro adimensional que mide la diferencia de temperatura con respecto a la temperatura del punto crítico, definido como,

$$t = \frac{(T_c - T)}{T_c}, \quad (2.74)$$

con T_c la temperatura crítica a la que ocurre la transición. Además de estas correlaciones espaciales de las fluctuaciones del parámetro de orden, existe también lo análogo en tiempo. La escala temporal típica para un decaimiento de las fluctuaciones es la correlación temporal, τ_c , que próxima al punto crítico diverge como,

$$\tau_c \propto \xi^z \propto |t|^{-\nu z}, \quad (2.75)$$

donde z es el exponente crítico dinámico, que describe la dinámica intrínseca (cuántica) del sistema [49]. Estas divergencias (Ec.(2.74), Ec.(2.75)) son las responsables de los llamados fenómenos críticos. Cuando el sistema está situado en el punto crítico ($T = T_c$), la longitud de correlación y la correlación temporal son infinitos. Como consecuencia, algunas propiedades del sistema dependen de parámetros externos mediante leyes de potencia [48].

Para investigar en que medida la mecánica cuántica describe una transición de fase continua tenemos que comparar dos escalas de energía: $\hbar\omega_c$ que es la energía de las fluctuaciones asociadas a las frecuencias de interés y $k_B T$ que es la energía asociada a las fluctuaciones térmicas. Como se mencionó anteriormente la escala temporal típica, τ_c , diverge en la proximidad de una transición continua, de este modo, la escala de frecuencia típica ω_c diverge como,

$$\hbar\omega_c \propto |t|^{\nu z}. \quad (2.76)$$



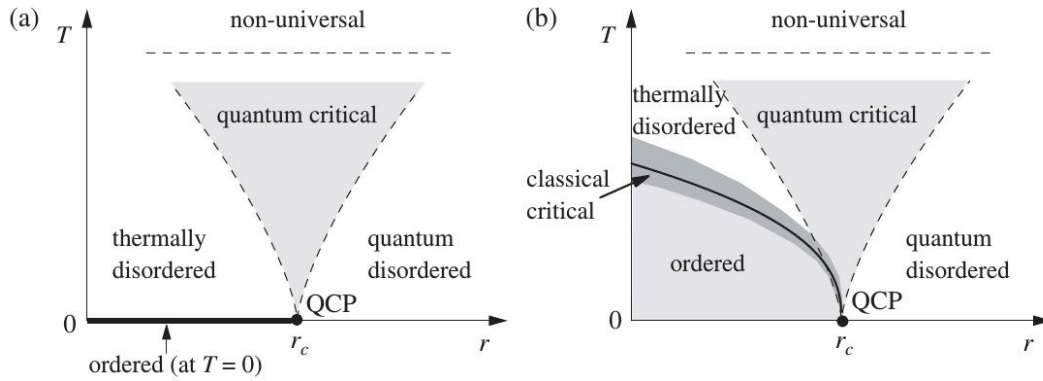


Figura 2.6: (a) Diagrama de fases de temperatura como función de un parámetro no térmico externo r , donde el orden ocurre solamente a temperatura nula. Las líneas punteadas indican la frontera de la región crítica cuántica (*quantum critical*), que es regida por la relación $k_B T > \delta^{\nu z}$, de las regiones térmica y cuántica desordenadas (*thermally disordered* y *quantum disordered*) respectivamente. Se muestra el QCP localizado en $r = r_c$. (b) Diagrama de fases de temperatura como función de un parámetro no térmico externo r , donde el orden existe tanto a temperatura finita como nula. La línea gruesa separa la fase con orden de largo alcance de la desordenada (*ordered* y *thermally disordered*). Próximo de ésta línea el comportamiento crítico es clásico. Se muestran también las regiones crítica cuántica (*quantum critical*), térmica y cuántica desordenadas (*thermally disordered* y *quantum disordered*) y el QCP localizado en $r = r_c$. Imagen tomada de [48].

Las fluctuaciones importantes, próximas a un punto crítico, son bien descritas clásicamente cuando $\hbar\omega_c \ll k_B T$, en caso contrario los efectos cuánticos serán relevantes para $\hbar\omega_c \gg k_B T$.

La competencia entre las fluctuaciones clásicas y cuánticas, produce un diagrama de fases extremadamente rico en la vecindad del QCP. La figura 2.6(a), describe la situación donde solamente existe orden a $T = 0$, en este caso el comportamiento a temperatura finita es caracterizado por tres regiones diferentes separadas entre si, dependiendo si el comportamiento crítico es dominado por las fluctuaciones térmicas o cuánticas del parámetro de orden. En la región térmica desordenada el orden es destruido principalmente por las fluctuaciones térmicas, mientras que en la región cuántica desordenada la física es descrita esencialmente por las fluctuaciones cuánticas. Entre estas dos regiones se encuentra la llamada región crítica cuántica. La frontera de ésta región es determinada por la condición $k_B T > \hbar\omega_c \propto \delta^{\nu z}$, donde

$\delta = |r - r_c|$ mide la distancia al QCP, y donde la criticidad es determinada por las fluctuaciones térmicas. Así de esta manera, la física de la región crítica cuántica es controlada por las excitaciones térmicas de su estado fundamental, cuya principal característica es la ausencia de quasi-partículas convencionales. Esto causa que las magnitudes termodinámicas en dicha región, tengan un comportamiento no convencional, como por ejemplo un comportamiento NFL (NFL, del inglés “Non-Fermi Liquid”) [48].

Cuando el orden también existe a temperatura finita, el diagrama de fases es aún más diverso. Esto se muestra en la figura 2.6(b), donde una transición de fase ocurre variando el parámetro r a bajas temperaturas. Como se discutió anteriormente las fluctuaciones clásicas dominarán en la vecindad de la transición a temperatura finita hasta tornarse despreciable conforme la temperatura disminuye hasta el QCP donde solamente fluctuaciones cuánticas sobreviven y son las que caracterizan al sistema [48].

2.7.2. Comportamiento no líquido de Fermi debido a la criticidad cuántica

En un HF, la desviación del comportamiento como líquido de Fermi se observa cuando el sistema es llevado hacia una inestabilidad magnética conocida como un QCP [50–52]. Más allá del QCP se observa un comportamiento de líquido de Fermi, tal y como se espera para un metal. Un QCP describe lo que se conoce como una transición de fase cuántica, es decir, una transición de fase que no es controlada por la temperatura (T) sino por alguna otra variable tal como la presión (P), un campo magnético (B) o la concentración de algún elemento (x), es decir, la substitución parcial de un elemento. Las fluctuaciones en este tipo de transiciones ya no son de tipo térmicas sino de tipo cuánticas. Dichas fluctuaciones poseen diferentes propiedades a las térmicas y se requiere una teoría completamente distinta para describirlas.

Muchos de los sistemas HF se distinguen por presentar a bajas temperaturas una χ de Pauli aumentada en relación a los metales normales. Según la teoría propuesta por Landau



[53], la $\chi(T)$ y el calor específico dividido por la temperatura $C(T)/T$, tienden a una constante en el límite en que $T \rightarrow 0$. Con relación al transporte eléctrico, el comportamiento previsto para la ρ en función de T es dado por $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$, donde ρ_0 es una resistividad residual y $A > 0$. Aquí vale la pena enfatizar que estas propiedades son encontradas cuando la temperatura es inferior que una escala de energía llamada la temperatura de coherencia (T_{coh}) [54], que marca el inicio del régimen de un líquido de Fermi.

Otro grupo de HF presenta un comportamiento diferente del descrito por la teoría de Landau, y es designado como un comportamiento NFL. En este régimen, $\chi(T)$ y $C(T)/T$ divergen de forma logarítmica o como una ley de potencias cuando $T \rightarrow 0$ y $\rho(T)$ varía como una ley de potencias T^n , $1 < n < 2$ [45]. De todas estas características del estado NFL, la divergencia de $C(T)/T$ cuando $T \rightarrow 0$ es la más importante pues la densidad de estados en el nivel de Fermi diverge, motivo por el cual difícilmente la física de estos materiales puede ser entendida en el contexto de la teoría de Landau. Este comportamiento es observado para determinadas concentraciones, x , de los elementos químicos que forman los compuestos o para determinados valores de parámetros externos como P o B [55, 56].

El comportamiento NFL cercano a un QCP se manifiesta en diversas formas, una de ellas es el comportamiento en leyes de potencias de T en el calor específico $C(T)$, el coeficiente de expansión térmica $\alpha(T)$ o la susceptibilidad magnética $\chi(T)$ [57].

Antecedentes de la aleación YbNi_2

Uno de los HF basados en Yb es el YbNi_2 , dicha aleación intermetálica pertenece a las llamadas fases de Laves [58,59]. Se ha clasificado como un HF, con un coeficiente de Sommerfeld $\gamma = 573 \text{ mJ/mol K}^2$ [42]. El YbNi_2 presenta un ordenamiento de tipo ferromagnético con una temperatura de Curie $T_C = 10.5 \text{ K}$ [42], la cual es una de las más altas en compuestos basados en Yb. Los estudios hechos en este compuesto hasta la fecha, comprenden análisis Mössbauer [60], estudios de estructura electrónica [61], así como su respectiva caracterización estructural y magnética [42].

La estructura cristalina del YbNi_2 es cúbica centrada en las caras del tipo $\text{MgCu}_2\text{-C15}$, con grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (#227), con un parámetro de red $a = 7.0998 \pm 0.0003 \text{ \AA}$ [42,62]. La estructura cristalina del tipo $\text{MgCu}_2 \text{ C15}$ en compuestos AB_2 , es a veces comparada a la del diamante debido a que los átomos de la subred A (Mg) están organizados como los átomos de C en el diamante, mientras los átomos de la subred B (Cu) forman tetraedros entre sí (figura 3.1) [63]. En la figura 3.2 se presenta un refinamiento Rietveld de un difractograma de rayos

Tabla 3.1: Parámetros cristalográficos para la aleación YbNi_2 .

Átomo	Posición Wickoff	x	y	z	f
Yb1	8a	0	0	0	1.0
Ni1	16d	5/8	5/8	5/8	1.0

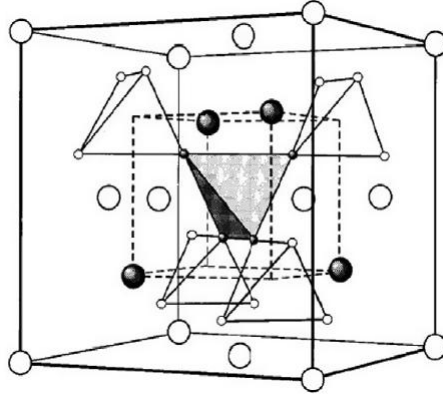


Figura 3.1: Estructura cristalina de compuestos binarios AB_2 (fase de Laves $MgCu_2$ -C15). Las esferas pequeñas representan las posiciones atómicas de los átomos B, mientras que las esferas grandes representan a los átomos A. Las líneas punteadas indican la celda primitiva. Imagen tomada de [63].

X [42], en donde se reporta la presencia de impurezas de Yb_2O_3 e $YbNi$ en un porcentaje menor a 4%.

Las mediciones de χ como función de T reportadas por Rojas *et al.* [42], muestran la transición FM a 10.5 K (figura 3.3). El punto de la transición FM se toma como el mínimo de la primera derivada de χ respecto a T ($d\chi/dT$).

Para corroborar la transición FM se han empleado mediciones de las propiedades termodinámicas, tal es el caso de C . La curva de $C(T)$ muestra una anomalía asociada a la transición FM a 10.5 K corroborando lo encontrado en las mediciones magnéticas (figura 3.4) [42]. A partir de la contribución magnética al C , se ha estimado una temperatura de Kondo (T_K) de 27 K. La contribución magnética al $C(T)$ permite observar la presencia de una contribución asociada al CEF, la cual es vinculada a la presencia del Yb, la figura 3.5 muestra la contribución magnética al calor específico, C_{mag} , así como la entropía magnética S_{mag} obtenida a partir de ella [42]. Dentro de los aspectos más relevantes que reporta Rojas en su trabajo es una relación entre la temperatura de transición ferromagnética T_C y las interacciones de intercambio J_{RKKY} [42],

$$T_C = J_{RKKY}(g_J - 1)^2 J(J + 1), \quad (3.1)$$

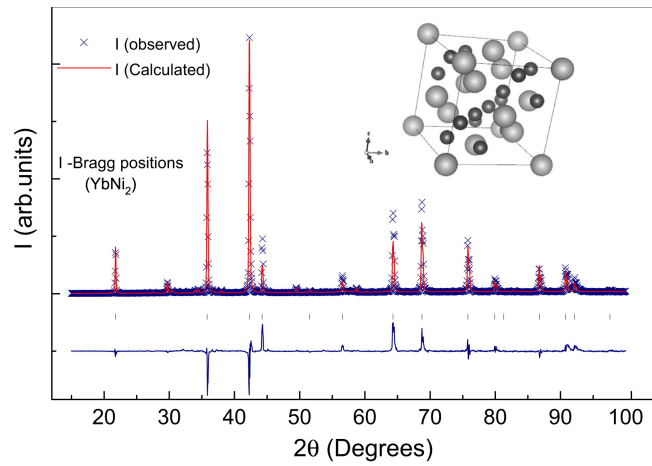


Figura 3.2: Patrón de difracción de rayos X, correspondiente a una muestra de YbNi₂. La presencia de impurezas de Yb₂O₃ e YbNi son reportadas con un porcentaje < 4 %. Imagen tomada de [42].

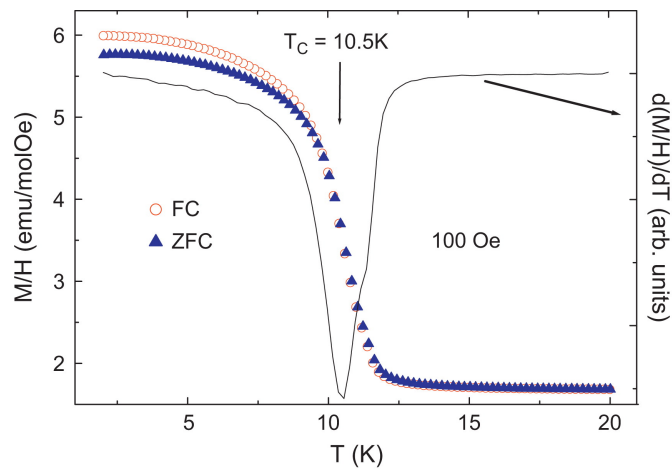


Figura 3.3: Susceptibilidad magnética χ como función de la temperatura a $H = 100$ Oe, obtenida en los modos FC ("Field Cooling") y ZFC ("Zero Field Cooling"). El punto de la transición FM se toma como el mínimo de la primera derivada de χ respecto a T ($d\chi/dT$). Imagen tomada de [42].

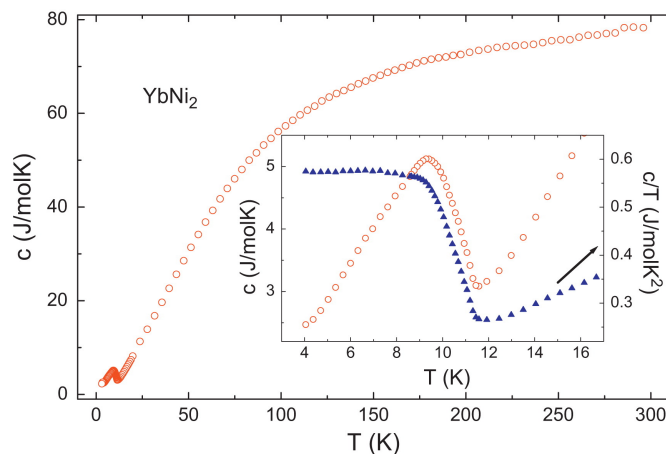


Figura 3.4: Calor específico C como función de la temperatura, realizada en un intervalo de 4-300 K. En el recuadro se aprecia con mayor detalle la transición FM a 10.5 K. Imagen tomada de [42].

donde g_J es el factor de Landé, J es el número cuántico del momento angular total para los iones de Yb y J_{RKKY} es la interacción de intercambio RKKY entre los iones de Yb. Dicha ecuación nos presenta una relación directamente proporcional entre la T_C y J_{RKKY} .

Por otra parte, se han reportado cálculos de la densidad de estados electrónicos en el YbNi_2 (figura 3.6), los resultados muestran que los electrones de la banda de conducción son hibridados con los electrones $4f$ del Yb, y dicha hibridación permite confirmar la cualidad de fermión pesado en el YbNi_2 [64].

Recientemente Rojas *et al.* han reportado un estudio de las propiedades magnéticas de nanopartículas de YbNi_2 obtenidas a partir de un proceso de molienda, por 10 y 30 horas, de una muestra policristalina [65]. La transición ferromagnética observada a $T_C = 10.5$ K en la muestra policristalina tiende a desaparecer conforme se reduce el tamaño de los cristales hasta una escala nanométrica, efecto visto anteriormente por Ivanshin *et al.* tras un proceso de molienda de 20 horas a una muestra policristalina de YbNi_2 [66].

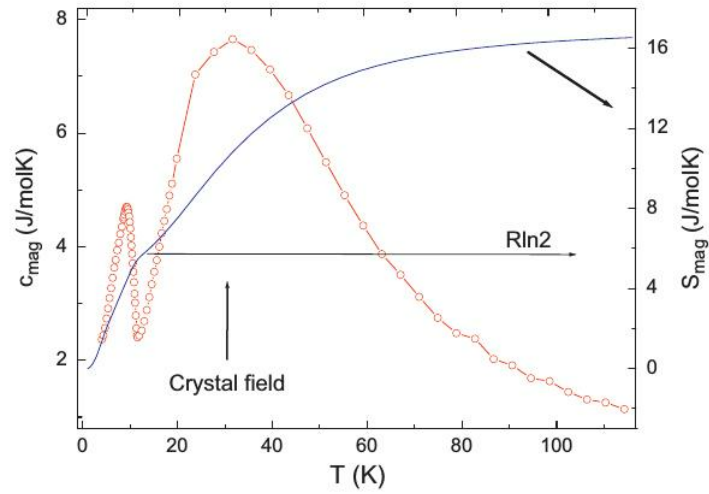


Figura 3.5: Contribución magnética al calor específico C_{mag} y entropía magnética S_{mag} , como función de la temperatura. Pueden apreciarse dos máximos, uno de ellos asociado a la transición ferromagnética y el otro asociado a una contribución del CEF. Imagen tomada de [42].

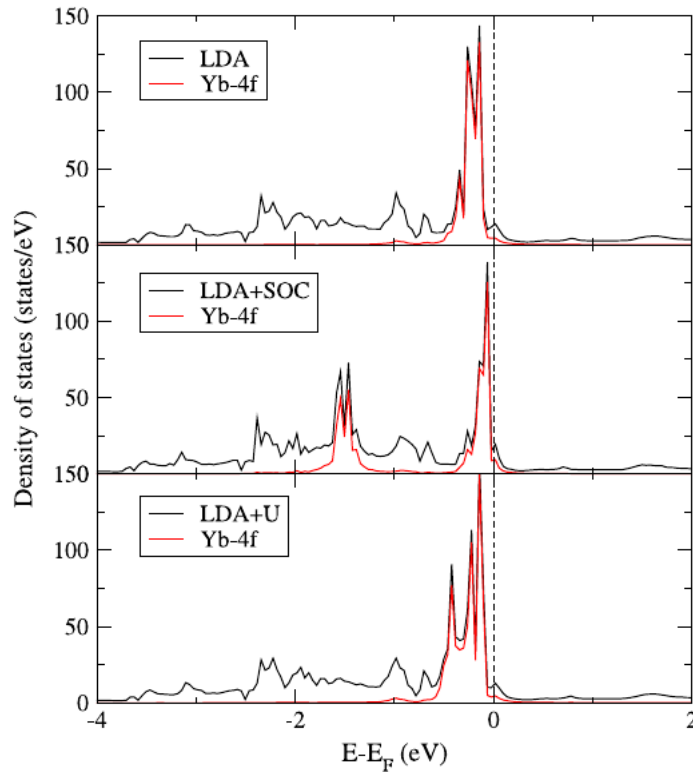


Figura 3.6: Densidad de estados electrónicos del YbNi_2 calculado con métodos diferentes. El nivel de Fermi está localizado en $E = 0$ eV. Imagen tomada de [64].

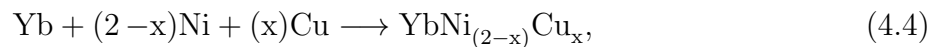
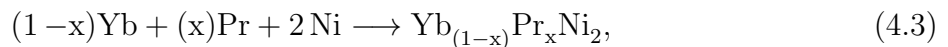
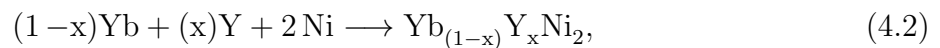
Metodología experimental

4.1. Síntesis de las muestras

La obtención de las muestras fue por medio de la técnica de fundición por arco eléctrico. El primer paso del proceso de preparación, consistió en pesar las cantidades estequiométricas de los elementos de alta pureza dentro de una cámara de guantes con atmósfera de Ar, considerando la siguiente reacción,



para el caso de las muestras de YbNi_2 . Para las muestras con substituciones de Y, Pr y Cu, se consideraron las siguientes reacciones respectivamente,



para $x=0.00$, 0.10 y 0.15 .

Una vez pesados los polvos, se mezclaron en un mortero de ágata para posteriormente colocarlos en un pistón y compactarlos con una presión de aproximadamente 1 GPa, por medio de una prensa hidráulica.

El horno de arco utilizado para la síntesis de las muestras es un Materials Research Furnace. Dicho horno cuenta con una bomba de vacío Yellow Jacket SuperEvac – Pump y una fuente de poder marca Miller Gold Star 302. El horno cuenta con un sistema de enfriamiento a base de agua a temperatura ambiente. El procedimiento para el fundido de las muestras es el siguiente, como primer paso se coloca la pastilla en un crisol de Mo, que a su vez se coloca dentro de un crisol de Cu dentro de la cámara de reacción del horno. Posteriormente se realiza un proceso de purgado de la cámara. Este proceso consiste en hacer un vacío de aproximadamente -25 kPa respecto a la presión atmosférica, para luego llenarla con Ar de alta pureza (INFRA,99.999 %). Este proceso se repite 3 veces para garantizar la ausencia de oxígeno dentro de la cámara y evitar con ello la formación de óxidos en las muestras. Una vez purgada la cámara se deja un flujo de Ar dentro de ésta, de manera tal que la presión se mantenga en 5 kPa. Hecho lo anterior se enciende la fuente de poder del horno y se ajusta la corriente eléctrica, el plasma se genera por medio de una punta de W, al hacer contacto ésta con el crisol de Cu. A continuación se procede a fundir la pastilla dentro del crisol de Mo, acercando el plasma a ésta por un tiempo aproximado de 10 segundos, posteriormente se retira el plasma y se deja enfriar la muestra obtenida. Como siguiente paso se apaga el equipo manteniendo la atmósfera de Ar dentro de la cámara, y se voltea la muestra para fundirla nuevamente con la finalidad de obtener la mayor homogeneidad posible.

4.2. Caracterización de las muestras

4.2.1. Estudio de la estructura cristalina

Para la caracterización estructural de las muestras, se tomo una parte de las mismas y se pulverizo usando un mortero de ágata. Este polvo se utilizó para realizar un estudio de difracción de rayos X utilizando el método de polvos [67]. La obtención de los patrones de difracción se hizo por medio de un difractómetro marca Bruker modelo D8 Advance con lámpara de radiación de Cu $K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$).

Para obtener información de la estructura cristalina de las muestras se realizó un refinamiento de los patrones de difracción obtenidos aplicando el método de Rietveld. El refinamiento Rietveld se realizó mediante el software MAUD¹ [68].

Este tipo de estudio permitirá obtener los parámetros estructurales de las muestras, permitiendo tener información de la incorporación del elemento dopante en los sitios en los que se busca su inserción. Se podrá obtener la evolución del parámetro de red, a , respecto a la concentración de cada uno de los elementos dopantes, así como la cuantificación en porcentaje de la fase buscada permitiendo, en una primera instancia, clasificar la calidad de las muestras obtenidas.

4.2.2. Estudio de las propiedades magnéticas

El estudio de las propiedades magnéticas de las muestras se realizó mediante un magnetómetro basado en un SQUID (SQUID, del inglés “Superconducting Quantum Interference Device”) marca Quantum Design modelo MPMS-5 (MPMS, del inglés “Magnetic Property Measurement System”). Un SQUID es un dispositivo muy sensible que mide indirectamente los campos magnéticos. Este dispositivo se compone de una espiral cerrada superconductora con una o dos uniones Josephson en el camino de la corriente eléctrica de la espira. Las mues-

¹<http://maud.radiographema.eu/>



tras se mueven a través de un sistema de bobinas detectoras, este movimiento induce una corriente eléctrica en las bobinas debido al cambio del momento magnético de la muestra. Las bobinas están acopladas inductivamente con el SQUID que funciona como un conversor de corriente-voltaje muy sensible. Las variaciones de corriente eléctrica en las bobinas producen variaciones en el voltaje de salida del SQUID, las cuales son proporcionales al momento magnético de la muestra.

El MPMS es un equipo que permite medir la magnetización de muestras pequeñas alcanzando temperaturas de hasta 2 K y campos magnéticos de 5 T. Este equipo tiene una resolución en la magnetización de 1×10^{-9} emu (electromagnetic units), y de 0.01 K para la temperatura.

Para medir el momento magnético de una muestra, ésta se coloca una vez pesada, dentro de una cápsula de gelatina y a su vez la cápsula es introducida en un popote de plástico, de tal forma que al realizar la medición la muestra tiene un entorno simétrico, esto permite que se cancelen mayoritariamente las contribuciones magnéticas del popote y la cápsula.

La información obtenida en este estudio permitirá conocer la evolución del ordenamiento magnético de las muestras, a medida que se incorpora cada uno de los elementos dopantes. Este estudio permitirá analizar la evolución de algunos parámetros respecto a la concentración de los elementos dopantes, tales como la temperatura de transición FM (T_C), la constante de Curie la cual nos permitirá estimar el momento magnético efectivo en cada una de las muestras.

4.2.3. Estudio de las propiedades eléctricas

Las mediciones de resistividad eléctrica (ρ) se realizaron empleando un equipo comercial denominado PPMS (PPMS, del inglés “Physical Property Measurement System”) de la marca Quantum Design. El método empleado para medir la resistencia eléctrica es conocido como el método de cuatro terminales. El método de cuatro terminales o método de Kelvin consiste

en colocar cuatro contactos óhmicos sobre la muestra, generalmente utilizando alambres de Cu pegados con pintura de Ag (High Purity Silver Paint-SPI Supplies). Dos electrodos son colocados en los extremos de la muestra y en ellos el equipo aplica una corriente AC. Los otros dos electrodos se colocan entre los anteriores y permiten al equipo medir la caída de potencial generada por la corriente aplicada, teniendo por ende el valor de R . Este método permite minimizar el efecto de la resistencia de los contactos, en primer lugar debido a que los contactos de corriente quedan excluidos de la malla de medición de voltaje, y en segundo lugar a que la corriente por los contactos de medición de voltaje es casi nula debido a la alta resistencia interna del instrumento de medición de voltaje ($\sim 10\text{M}\Omega$), permitiendo despreciar el potencial debido al contacto. Adicionalmente se realizaron mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura con la aplicación de un campo magnético de 0, 1, 3, 6 y 9 T.

La información obtenida en este estudio, permitirá analizar el comportamiento de $R(T)$ a bajas temperaturas. Ello permitirá, mediante un ajuste de los datos, poder clasificar a los sistemas como un FL o un NFL. Las mediciones hechas bajo la aplicación de un campo magnético nos permitirá conocer el efecto que dicho campo tiene sobre la resistividad eléctrica.

4.2.4. Estudio de las propiedades térmicas

Las medidas de calor específico (C) se realizaron empleando un PPMS (Physical Properties Measurement System) con la opción para medir ésta propiedad. Para dichas mediciones las muestras fueron preparadas con dimensiones que permiten colocarlas en un área de 9 mm^2 . La superficie de la muestra que estuvo en contacto con el soporte se sometió a un proceso de pulido para que el contacto térmico entre la muestra y el soporte fuera lo mejor posible. Entre la muestra y el soporte de la misma se colocó un poco de grasa APIEZON N para asegurar el contacto térmico. Durante una medición, el sistema aplica a la muestra una cantidad de calor de manera constante durante un tiempo fijo, este periodo de calentamiento es seguido

por un periodo de enfriamiento con la misma duración que el anterior, todo ello mientras se monitorea el cambio que resulta en la temperatura. Las mediciones se llevaron a cabo en un vacío del orden de 0.01 mTorr, y se realizaron en un intervalo de 2-300 K. Es importante comentar que antes de medir el C de una muestra, se tiene que medir el calor específico del soporte en el cual se coloca la muestra, incluyendo la grasa que se empleará para fijar la muestra. El programa de adquisición de datos resta automáticamente ésta contribución, de tal forma que se tiene el valor absoluto de C de la muestra.

Mediante los datos obtenidos en este estudio, se podrá determinar y analizar la evolución de la constante de Sommerfeld (γ) respecto a la concentración de los elementos dopantes, ello permitirá analizar la evolución de la $N(E_F)$. La evolución de la temperatura de transición FM respecto a la concentración de los elementos dopantes obtenida con este estudio, podrá compararse con la obtenida en las medidas magnéticas permitiendo con ello corroborar lo encontrado. La información proporcionada por este estudio igualmente nos dará pauta para poder clasificar un comportamiento tipo FL o NFL. Por otra parte se podrá analizar la evolución de la temperatura de Kondo (T_K) respecto a la concentración de los elementos dopantes, permitiendo analizar la competición entre el efecto Kondo y la interacción RKKY en los sistemas que se estudian en este trabajo.

Resultados experimentales

5.1. YbNi₂

La figura 5.1 muestra el patrón de difracción de rayos X correspondiente a la muestra de YbNi₂. Las reflexiones fueron indexadas utilizando para ello el grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (227). El valor del parámetro de red obtenido a través del refinamiento Rietveld fue de $a = 7.0965 \pm 0.0002$ Å. Este valor coincide con los valores reportados previamente [42, 62, 69]. El patrón de difracción muestra una pequeña cantidad de Yb₂O₃ (reflexión alrededor de 30°, indicada por un asterisco), este óxido posee un ordenamiento antiferromagnético por debajo de 2.1 K [70]. Dicha impureza es común en compuestos a base de Yb y difícil de suprimir, sin embargo las propiedades del Yb₂O₃ no fueron consideradas. Los parámetros de criterio obtenidos para el refinamiento fueron: Residuo esperado $R_{\text{exp}} = 4.1$, perfil de peso $R_{\text{wp}} = 5.2$ y la bondad del ajuste $\sigma^2 = R_{\text{wp}}/R_{\text{exp}} = 1.3$. Dentro del criterio de Young [9] descrito anteriormente, el refinamiento obtenido se considera satisfactorio. El factor de ocupación, f_{Yb} , obtenido a partir del refinamiento Rietveld presenta un valor de 0.98, lo que permite sugerir una posible existencia de vacancias en los sitios del Yb.

La figura 5.2 muestra la susceptibilidad magnética como una función de la temperatura, $\chi(T)$, así como el inverso de la susceptibilidad magnética, $\chi^{-1}(T)$, medidas bajo un campo

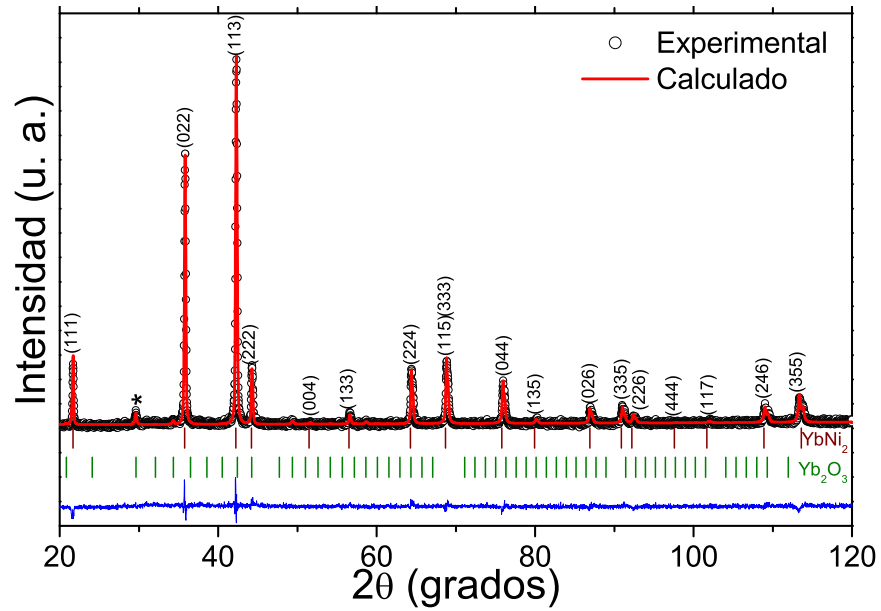


Figura 5.1: Refinamiento Rietveld correspondiente a la muestra de YbNi₂. Los resultados del refinamiento muestran una presencia del 98 % de la fase de YbNi₂, y un 2 % de Yb₂O₃ como impureza. Los índices de Miller correspondientes a los planos de reflexión de las fases YbNi₂ e Yb₂O₃ están indicados, así como la diferencia entre el patrón experimental y el calculado (línea inferior azul). El asterisco indica la principal reflexión de la fase correspondiente al Yb₂O₃.

magnético de 200 Oe en un intervalo de 2-300 K. Se puede observar un rápido incremento a bajas temperaturas, característico de un ordenamiento ferromagnético. En el recuadro de dicha figura se muestra $\chi(T)$ a bajas temperaturas, se logra observar claramente un ordenamiento de tipo ferromagnético con una temperatura de transición ferromagnética $T_C = 10.0 \pm 0.3$ K, definida como la intersección de dos rectas, una en la región paramagnética cercana a la transición y la otra a lo largo de la transición. Dicho valor es cercano a $T_C = 10.5$ K, reportado previamente [42, 66].

Para analizar la región paramagnética la figura 5.2 muestra $\chi^{-1}(T)$, en donde la línea continua es un ajuste lineal de los datos en el intervalo de 150 K a 300 K. El comportamiento de tipo lineal puede ser interpretado mediante la ley de Curie-Weiss (ecuación 2.25). El momento magnético efectivo, μ_{eff} , puede ser determinado a partir de C empleando la ecuación 2.23. Los valores obtenidos correspondientes a estos parámetros son; $\theta_{\text{CW}} = 7.86$ K, $C = 2.71$

emu K/mol Oe. Del valor de C , se obtiene un momento magnético efectivo $\mu_{\text{eff}} = 4.65\mu_{\text{B}}$. El momento magnético efectivo obtenido es cercano al valor teórico, $\mu_{\text{eff}} = g_{\text{J}}[J(J+1)]^{1/2} = 4.53\mu_{\text{B}}$, reportado para el ión Yb^{3+} [10].

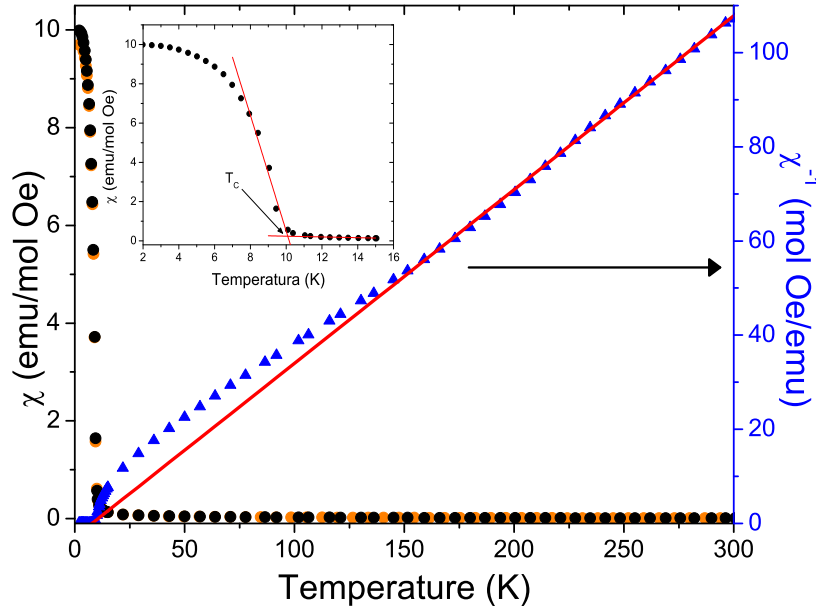
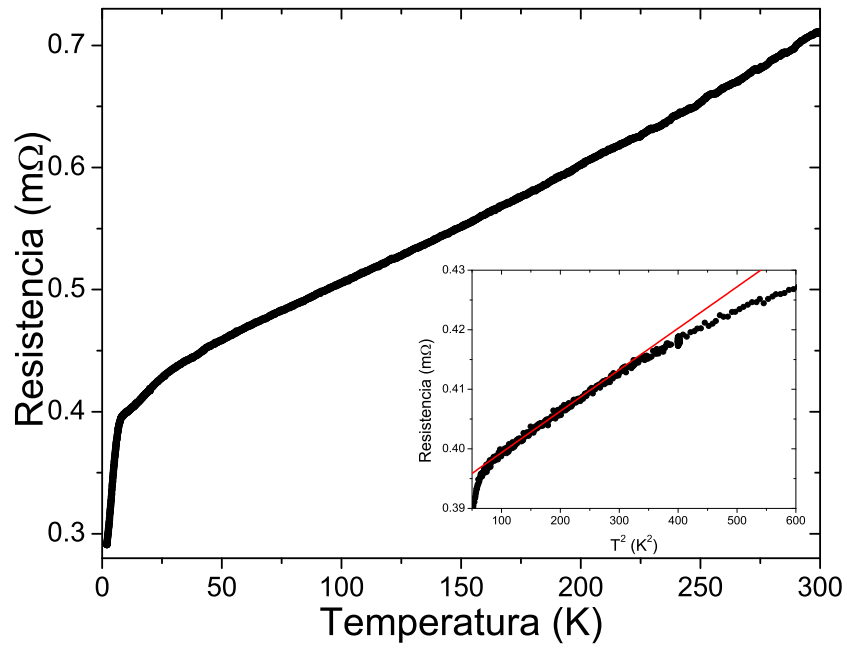


Figura 5.2: Susceptibilidad magnética $\chi = M/H$ (círculos) y el inverso de la susceptibilidad magnética χ^{-1} (triángulos), como función de la temperatura medidas bajo un campo magnético de 200 Oe, correspondientes a YbNi_2 . La línea continua es un ajuste lineal de los datos de χ^{-1} en una región desde 150 K hasta temperatura ambiente. El recuadro muestra la determinación de T_{C} como la intersección de dos rectas, una en la región paramagnética y la otra a lo largo de la transición.

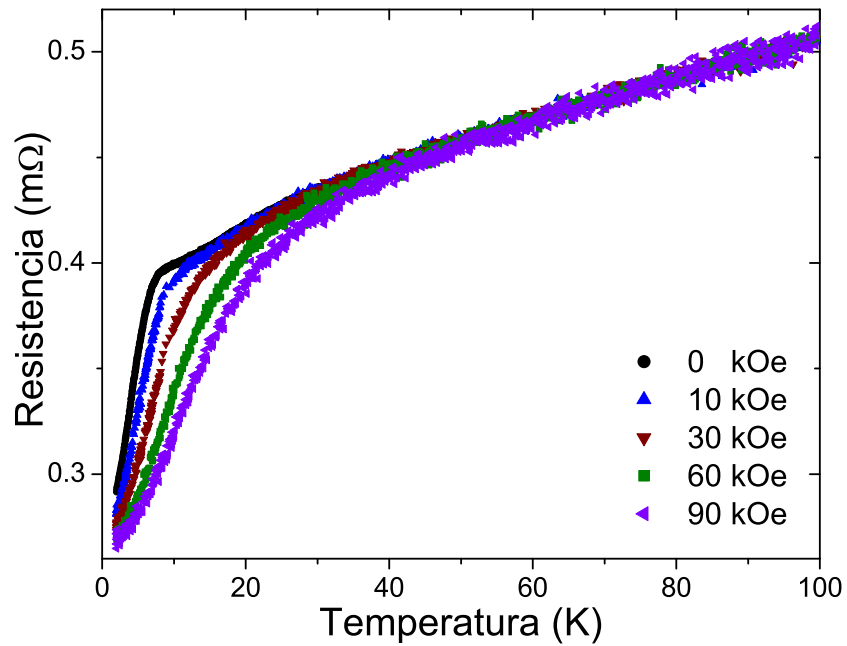
Rojas *et al.* [42] calcularon la entropía magnética del YbNi_2 basándose en mediciones de calor específico. La entropía presenta una saturación alrededor de 130 K, considerado como resultado de una población completa de los niveles del campo cristalino. Tal y como se observa en la figura 5.2, existe una desviación del comportamiento lineal de $\chi^{-1}(T)$, ésta desviación puede ser relacionada a los efectos del campo eléctrico cristalino sobre la magnetización por debajo de 150 K.

La resistencia eléctrica como una función de la temperatura medida, en un intervalo de 2-300 K, sin la aplicación de un campo magnético es mostrada en la figura 5.3(a). Se observa un pequeño decaimiento de la resistencia en la proximidad de la transición ferromagnética,





(a)



(b)

Figura 5.3: (a) Resistencia eléctrica medida sin campo magnético en un intervalo de 2-300 K. El recuadro presenta la resistencia eléctrica como función de T^2 , la línea sólida representa un ajuste lineal en una región entre la T_C y 15 K. (b) Resistencia eléctrica como una función de la temperatura y un campo magnético aplicado, medida en un intervalo de 2-100 K.

sin embargo, para temperaturas entre la T_C y 15 K, la resistencia eléctrica muestra una dependencia cuadrática en la temperatura, $R \propto T^2$, indicativo de un comportamiento de líquido de Fermi. Este comportamiento puede observarse en el recuadro de la figura 5.3(a). La temperatura en donde la resistencia comienza a decaer notablemente es $T_{on} = 8$ K, este valor es similar al valor de θ_{CW} estimado con la ecuación de Curie-Weiss a partir de las mediciones magnéticas. Es notable la ausencia de un incremento logarítmico de $R(T)$, característico del efecto Kondo, esto sugiere que el efecto Kondo es débil y que la interacción RKKY domina. La temperatura de Kondo ha sido reportada con un valor de $T_K = 27$ K, determinada a partir del salto en el calor específico en la transición ferromagnética [42]. Tomando la aproximación $|\theta_{CW}| = 2T_K$ [71, 72], se obtiene $T_K = 3.93$ K. Este valor de T_K es mucho menor que el reportado, pero congruente a la ausencia de una señal de efecto Kondo en la $R(T)$.

El cociente de la resistencia a temperatura ambiente y la resistencia a temperaturas bajas, ha sido determinado a partir de la relación $RRR = R(300\text{ K})/R(2\text{ K})$. El valor de RRR provee, de manera cualitativa, información acerca de la dispersión debida a impurezas y vacancias. El valor obtenido fue de $RRR = 2.7$, el cual nos indica que la muestra presenta defectos, probablemente incluyendo vacancias de Yb debido al proceso de síntesis y al bajo punto de fundición del Yb. El valor de RRR es similar a valores observados en otras aleaciones RNi_2 [73, 74].

La figura 5.3(b), muestra las curvas $R(T)$ medidas bajo diferentes campos magnéticos. A temperaturas mayores de 40 K, las curvas son similares a aquella que se midió sin la aplicación de un campo magnético. Los cambios ocurren a baja temperatura, y la resistencia eléctrica decrece conforme el campo magnético se incrementa. A primera vista, la aplicación de un campo magnético suaviza la transición magnética y la desplaza hacia mayor temperatura a manera que el campo magnético se incrementa; este comportamiento es característico de un ordenamiento ferromagnético. La reducción de $R(T)$ con el campo magnético sugiere una

magneto-resistencia (MR) negativa, tal y como se espera para un sistema con ordenamiento ferromagnético. Cualitativamente, podemos ver que la magnitud de la MR se incrementa conforme la temperatura se incrementa a partir de 2 K, y alcanza un máximo y va a cero a medida que la temperatura se incrementa. Una MR negativa indica que las fluctuaciones magnéticas decaen a medida que el campo magnético es incrementado [75].

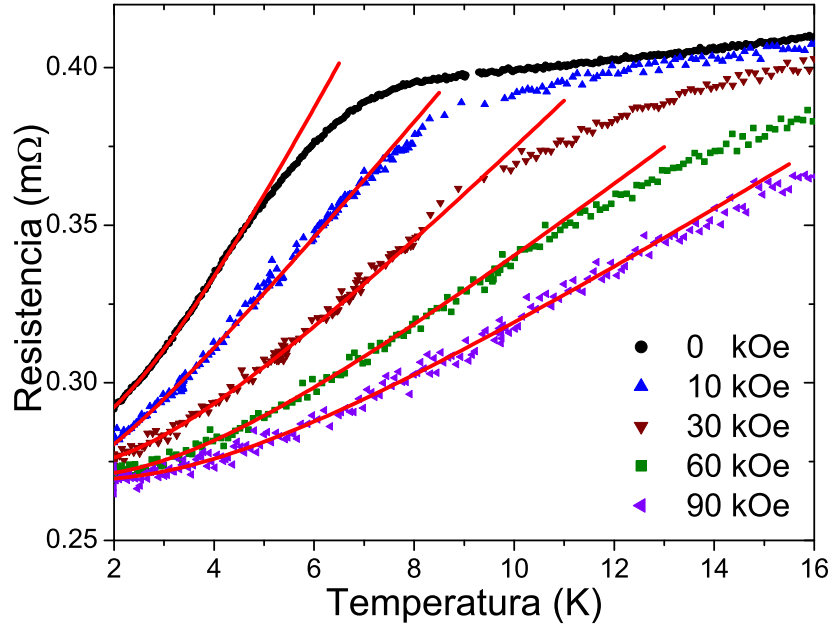


Figura 5.4: Resistencia eléctrica del YbNi_2 como una función de la temperatura a diferentes campos magnéticos indicados en la gráfica. Las líneas continuas son el ajuste de los datos usando la Ec. 5.2.

Por otra parte, para analizar la resistencia eléctrica del YbNi_2 por debajo de la temperatura de transición ferromagnética, se asume que el principal proceso de dispersión es electrón-magnón. Bajo este argumento, se utiliza el modelo de Anderson y Smith [76]. De acuerdo a este modelo, la resistencia magnética (R_m) puede ser descrita por la siguiente expresión:

$$R_m = AT\Delta e^{(-\Delta/T)} \left[1 + 2\frac{T}{\Delta} + \frac{1}{2}e^{(-\Delta/T)} + \dots \right], \quad (5.1)$$

donde Δ es una brecha de energía en la densidad de estados de magnones y A es una constante que depende del material [76]. En el caso en que $\Delta = 0$, se cuenta con un ferromagnetismo

isotrópico y entonces $R_m \propto T^2$. Sin embargo, ajustando los datos experimentales a una dependencia de tipo T^2 los resultados no son aceptables. Tomando en cuenta la ecuación 5.1, solo con el primer término, y considerando una resistencia residual, el ajuste de los datos es bueno. Entonces, la resistencia eléctrica es dada por:

$$R(T) = R_0 + AT\Delta e^{(-\Delta/T)}, \quad (5.2)$$

donde R_0 es la resistencia residual. Las curvas $R(T, H)$ se ajustaron a temperaturas entre 2 K y aproximadamente 7.5 K. La contribución fonónica es considerada despreciable, debido a que la temperatura de Curie $T_C = 9$ K es pequeña comparada a la temperatura de Debye reportada, $\Theta_D = 272$ K [42]. Dado que las curvas $R(T, H)$ pueden ajustarse con la ecuación 5.2 por debajo de T_C , se concluye que el mismo mecanismo de dispersión persiste cuando hay campos magnéticos aplicados, es decir, la resistencia eléctrica es producida por la dispersión electrón-magnón. La figura 5.4 muestra la dependencia de la resistencia eléctrica con la temperatura del YbNi_2 , a diferentes campos magnéticos en un intervalo de temperatura entre 2 y 16 K. En dicha figura, las líneas continuas son los mejores ajustes obtenidos con la ecuación 5.2. La tabla 5.1 presenta los parámetros obtenidos a partir de los ajustes.

Tabla 5.1: Parámetros obtenidos de los ajustes usando la Ec.5.2. R_0 es la resistencia residual, A es una constante relacionada al material y Δ es la brecha energética de magnones.

H (kOe)	R_0 (m Ω)	A (m Ω /K meV)	Δ (meV)
0	0.2817 \pm 0.0005	0.0089 \pm 0.0001	0.31 \pm 0.01
10	0.2690 \pm 0.0002	0.0080 \pm 0.0007	0.21 \pm 0.02
30	0.2730 \pm 0.0006	0.0035 \pm 0.0001	0.39 \pm 0.03
60	0.2701 \pm 0.0006	0.0022 \pm 0.0001	0.51 \pm 0.04
90	0.2691 \pm 0.0006	0.0014 \pm 0.0001	0.62 \pm 0.08

Es bien sabido que, la brecha energética de magnones es modificada en la presencia de un campo magnético externo como una consecuencia del efecto Zeeman. La brecha energética de magnones como una función de el campo magnético es dada por $\Delta = \Delta_0 + g_J\mu_B\mu_0H$ [77],



donde Δ_0 es la brecha energética de magnones a campo cero, $g_J = 1.14$ es el factor de Landé correspondiente al ion Yb^{3+} y $g_J\mu_B = 0.065 \text{ meV T}^{-1}$. El valor $g_J\mu_B$ es el factor que determina el cambio de Δ como una función del campo magnético. La figura 5.5 muestra la brecha energética de magnones como una función del campo magnético aplicado, como se esperaba, Δ se incrementa si el campo magnético lo hace. El mejor ajuste lineal de $\Delta(H)$ da como resultado que $\Delta(H) = 0.24(4) + 0.0043(6)H$, la pendiente debe de ser equivalente a $g_J\mu_B$, pero este valor es 0.043 meV T^{-1} , mucho menor que el calculado para el ión Yb^{3+} .

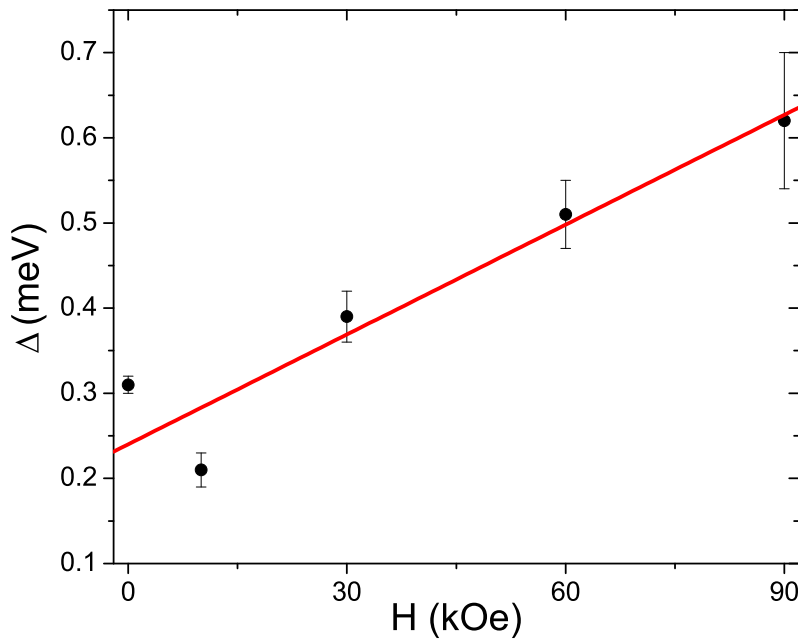


Figura 5.5: Brecha energética de magnones Δ como una función del campo magnético aplicado. Δ fue obtenida a partir de los ajustes de las curvas $R(T, H)$ de YbNi_2 . La línea continua es un ajuste lineal de los datos.

La magnetoresistencia como una función del campo magnético aplicado, fue extraída a diversas temperaturas de las curvas de $R(T, H)$ (figura 5.3). La magnetoresistencia fue determinada como $MR = [R(H) - R(0)]/R(0)$, donde $R(0)$ es la resistencia eléctrica medida sin la presencia de un campo magnético y $R(H)$ es la resistencia eléctrica medida bajo la aplicación de un campo magnético H . La figura 5.6 muestra la gráfica de $MR(H)$ a 2, 5, 10, 15, 20 y 50 K. La máxima MR observada en el YbNi_2 es de alrededor -20% a 5 K y

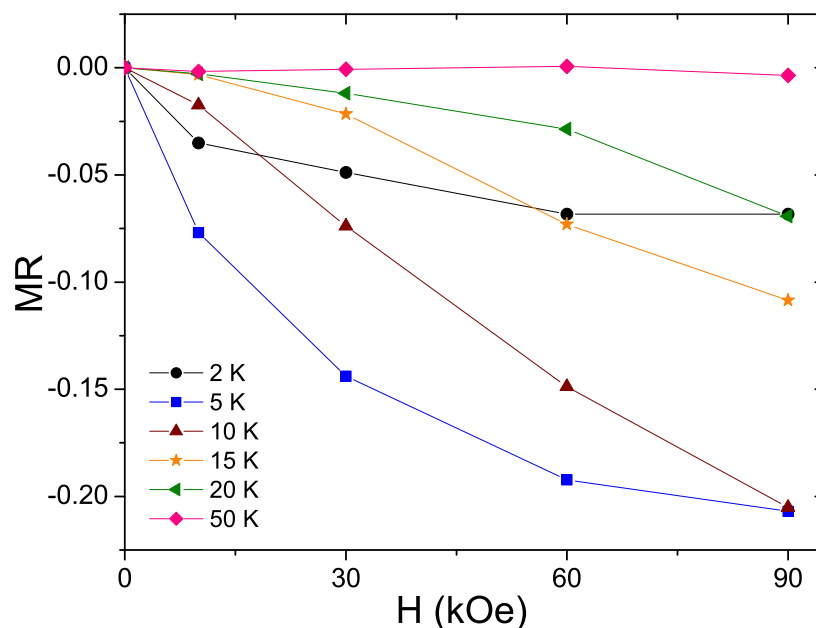


Figura 5.6: Magnetoresistencia, MR, del YbNi_2 como una función del campo magnético aplicado. Los datos fueron extraídos de las curvas de la figura 5.4. Las líneas son una guía para el lector.

10 K (cerca de T_C) bajo un campo de 90 kOe. A temperaturas por debajo de 50 K, la MR es negativa por arriba y debajo de la T_C para todos los campos magnéticos aplicados. Se observa que para un campo magnético fijo la magnitud de la MR es máxima a 5 K. Un comportamiento similar ha sido observado en otros materiales ferromagnéticos formados a base de Yb tales como el YbPtGe [78] y el YbPdSi [79]. Una MR negativa para $T < T_C$ puede ser asociada con una reducción del desorden debido al espín, que se ve suprimido por el campo magnético. Para $T > T_C$, una MR negativa puede ser asociada con la existencia de correlaciones ferromagnéticas de corto alcance o a fluctuaciones de espín que preceden al ordenamiento magnético de largo alcance.

Las medidas de calor específico permiten obtener parámetros característicos en los sólidos. La figura 5.7 muestra el C_P como función de la temperatura correspondiente a la muestra de YbNi_2 . La transición hacia el estado ferromagnético puede observarse en forma clara como un incremento abrupto en el calor específico al disminuir la temperatura. La temperatura de

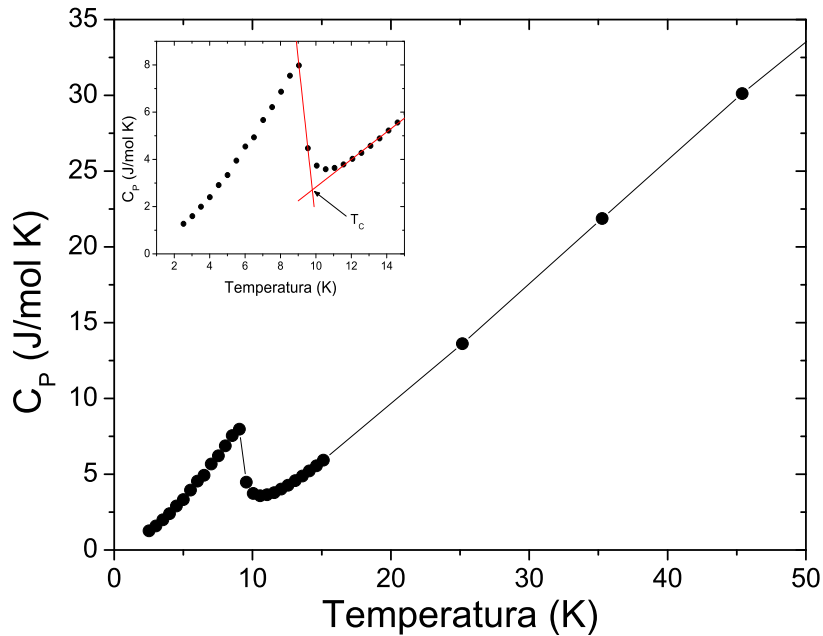
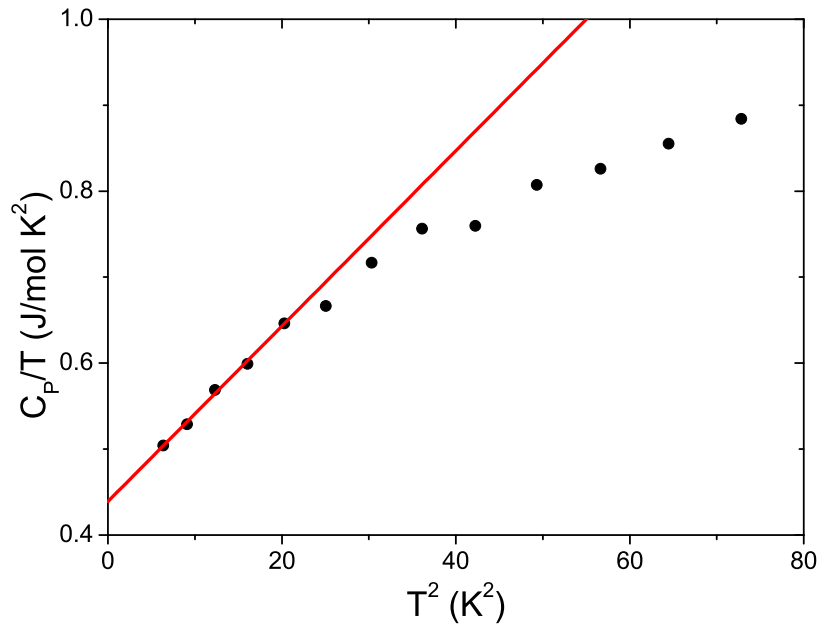


Figura 5.7: C_P como función de la temperatura correspondiente a la muestra de YbNi_2 . El recuadro muestra la forma en que se determinó la temperatura de ordenamiento ferromagnético T_C ; ésta es definida por la intersección de las rectas obtenidas de un ajuste lineal de los datos en la transición así como en la región paramagnética cercana a la transición.

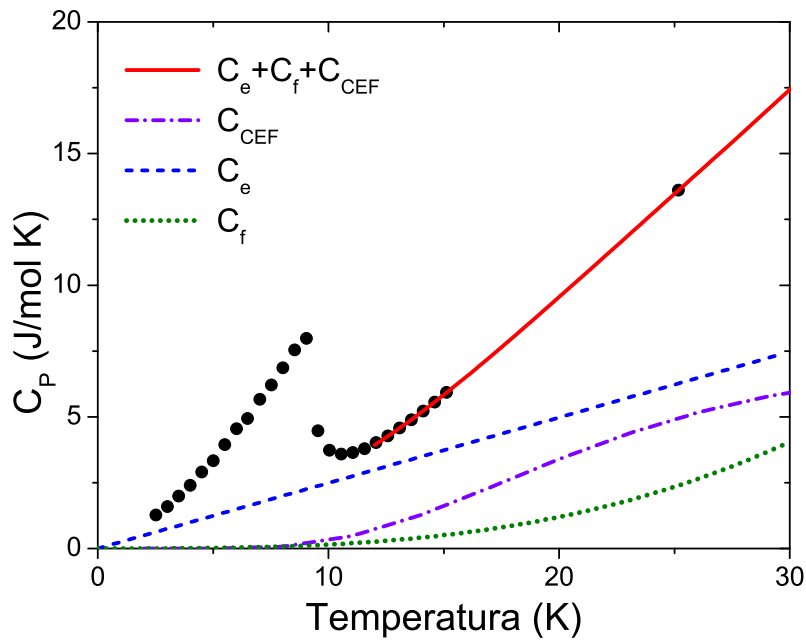
transición ferromagnética T_C , es definida por la intersección de las rectas obtenidas de un ajuste lineal de los datos en la transición así como en la región paramagnética cercana a la transición (recuadro figura 5.7).

Con la intención de comparar a lo reportado por Rojas *et al.*, se realizó un ajuste lineal en la región $2 < T < 5$ K de los datos experimentales mediante la expresión $C_P(T)/T = \gamma + \beta T^2$ (figura 5.8 (a)), para obtener el valor de la constante de Sommerfeld de temperatura baja, $\gamma_{\text{BT}} = 439 \pm 5$ mJ/mol K², este valor es cercano a lo reportado ($\gamma_{\text{BT}} = 573$ mJ/mol K²) [42] y permite clasificar al YbNi_2 como un fermión pesado.

Para analizar el calor específico por arriba de la transición ferromagnética se consideró una contribución de tipo fonónica, una de tipo electrónica y adicionalmente una contribución debida al campo eléctrico cristalino (C_{CEF}) asociado a la presencia del Yb. En la figura 5.8(b) se presenta la gráfica del ajuste considerando que $C_P(T) = \gamma_{\text{AT}}T + \beta_{\text{AT}}T^3 + C_{\text{CEF}}$ en



(a)



(b)

Figura 5.8: (a) C_P/T vs T^2 correspondiente a YbNi_2 . La línea sólida corresponde a un ajuste lineal de tipo $C_P/T = \gamma_{BT} + \beta_{BT}T^2$ en una región $2 < T < 5$ K. (b) $C_P(T)$ de YbNi_2 , la línea sólida representa un ajuste de la ecuación $C_P(T) = C_e + C_f + C_{\text{CEF}}$ a los datos experimentales en la región paramagnética ($12 < T < 30$ K). Las líneas inferiores representan las contribuciones C_e , C_f y C_{CEF} .

un intervalo de $12 < T < 30$ K. El mejor ajuste de los datos fue obtenido con un valor de $\gamma_{\text{AT}} = 249 \pm 5$ mJ/mol K², $\beta_{\text{AT}} = 0.15 \pm 0.04$ mJ/mol K⁴, $\kappa_1 = 74 \pm 1$ K y $\kappa_2 = 121 \pm 1$ K. Por medio de β_{AT} , se calcula la Θ_{D} a través de la relación $\Theta_{\text{D}} = [(12\pi^4 nR)/(5\beta_{\text{AT}})]$, obteniendo un valor de 338.8 ± 0.2 K, mayor al reportado por Rojas [42]. Los valores de κ_1 y κ_2 son similares a lo reportado por Rojas [42].

Utilizando la ecuación 2.52, así como el valor obtenido de γ_{AT} y el valor de $\gamma_0 = 0.64$ mJ/mol K² correspondiente a Ag [19], se obtiene un valor de la masa efectiva $m^* = (389 \pm 5)m_e$ para el YbNi₂. Dicho valor permite clasificar al YbNi₂ como un HF.

Para analizar el comportamiento de la contribución magnética, C_{m} , debemos restar las contribuciones electrónica y fonónica, para lo cual se emplea los valores de γ_{AT} y β_{AT} obtenidos por arriba de T_{C} , con lo cual $C_{\text{m}}(T) = C_{\text{P}}(T) - (\gamma T + \beta T^3)$. Cabe mencionar que la contribución debida al CEF, C_{CEF} , no fue restada considerando que por debajo de la T_{C} es prácticamente despreciable, aunque por arriba de la T_{C} su efecto será evidente y nos permitirá confirmar que el desviamiento de un comportamiento lineal en el inverso de la susceptibilidad magnética es un efecto de su presencia. Una vez obtenida la contribución magnética al calor específico C_{m} , se calculó la entropía magnética S_{m} asociada a C_{m} a través de la integral

$$S_{\text{m}} = \int_0^T \left(\frac{C_{\text{m}}}{T} \right) dT. \quad (5.3)$$

La figura 5.9 muestra los resultados obtenidos para S_{m} . En dicha figura puede observarse que el valor de S_{m} en la temperatura de la transición magnética (~ 9 K) es de alrededor 0.6 veces el valor de $R \ln 2$, valor esperado para el caso de los iones Yb³⁺ en un estado doblete con $S = 1/2$. El hecho de que la S_{m} tenga un valor por debajo de $R \ln 2$ en la T_{C} , junto a un alto valor de γ_{AT} , permite sugerir que el efecto Kondo es débil, permitiendo inferir que la interacción RKKY es dominante, conduciendo esto a un ordenamiento ferromagnético por debajo de los 10 K. Se observa igualmente que la S_{m} continua incrementándose aún por arriba de la T_{C} , lo cual se debe a la contribución asociada al CEF. Lo anterior nos permite fortalecer

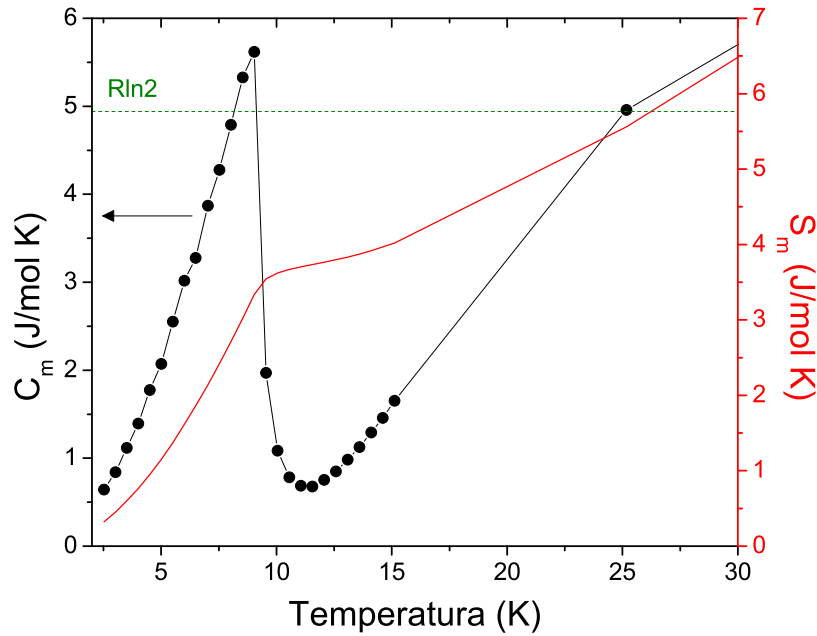


Figura 5.9: Calor específico magnético C_m y la entropía magnética S_m como función de la temperatura correspondientes a la muestra de YbNi_2 . En C_m puede apreciarse un máximo asociado a la transición ferromagnética.

el argumento de la existencia de un CEF, que origina una desviación del comportamiento Curie-Weiss en las medidas de susceptibilidad magnética. El valor de S_m por debajo de $R \ln 2$ en T_C , puede ser una consecuencia del efecto Kondo en la aleación YbNi_2 , tal y como se sugiere en los HF YbPdSi [80], YbPtIn , YbRhSn y el YbNiGa [81].

Debido a que es evidente un efecto de campo cristalino en la aleación YbNi_2 (figura 5.8), la contribución magnética al calor específico debe de analizarse por medio de una expresión que considere la existencia de una brecha energética Δ [19], lo que ocasiona la aparición de un término de tipo exponencial en el calor específico, es decir,

$$C_m \sim \delta T^{3/2} \exp(-\Delta/T). \quad (5.4)$$

El ajuste de los datos a una expresión de este estilo son mostrados en la figura 5.10, obteniendo los valores de $\delta = 0.249 \pm 0.004 \text{ J/mol K}^{5/2}$ y $\Delta = 1.3 \pm 0.1 \text{ K}$. Este valor es

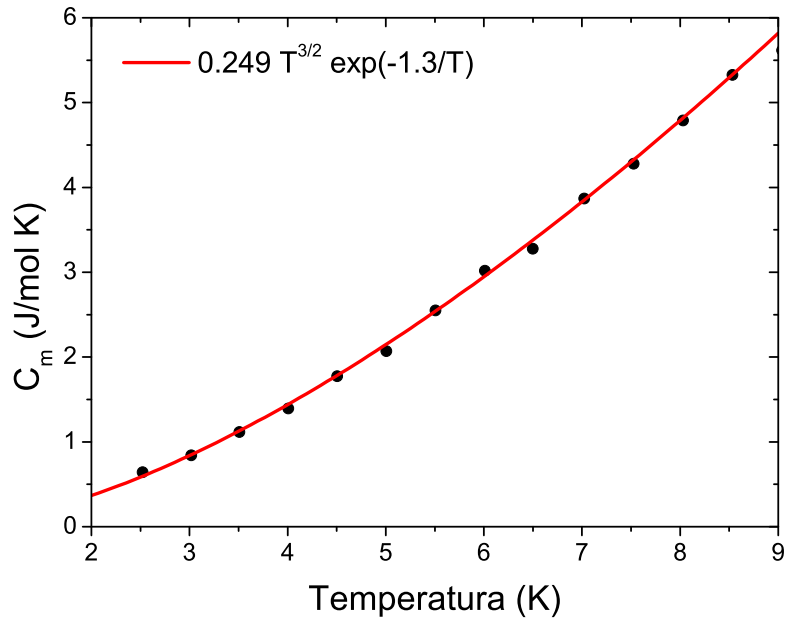


Figura 5.10: Curva de C_m como función de la temperatura correspondiente a la muestra de YbNi_2 . La línea sólida representa el ajuste con la expresión 5.4.

cercano al valor de $\Delta = 3.2$ K encontrado para el HF YbPtGe [82].

La tabla 5.2 presenta un resumen de los parámetros obtenidos a partir de las mediciones de calor específico como función de la temperatura.

Tabla 5.2: Parámetros del estado paramagnético y ferromagnético a partir del calor específico para el YbNi_2 ; T_C (K), γ_{BT} (mJ/mol K²), γ_{AT} (mJ/mol K²), m^* (m_e), β_{AT} (mJ/mol K⁴), Θ_D (K) y Δ (K).

Muestra	T_C	γ_{BT}	γ_{AT}	β_{AT}	m^*	Θ_D	Δ
YbNi_2	9.8 ± 0.3	439 ± 5	249 ± 5	0.15 ± 0.04	389 ± 5	338.8 ± 0.2	1.3 ± 0.1

5.2. Sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$

5.2.1. Difracción de rayos X

La caracterización estructural de las muestras, se realizó mediante la difracción de rayos X a través del método de polvos [5, 6]. La identificación de las fases presentes se hizo por medio de una comparación de los patrones de difracción con la base de datos ICSD¹ PDF-2. Para dicho propósito se empleó el programa Match². Para el refinamiento de los patrones de difracción mediante el método de Rietveld, se consideró una estructura cúbica de tipo MgCu_2 con grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (227).

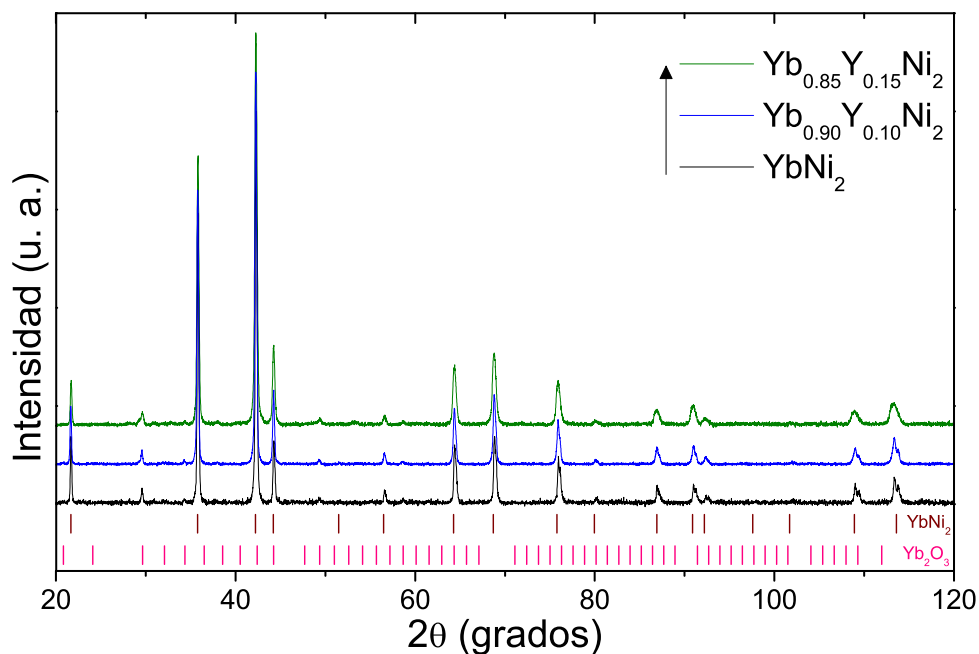


Figura 5.11: Patrones de difracción de rayos-X de las muestras $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$, con $x = 0.00, 0.10$ y 0.15 . Los patrones de difracción están ordenados de abajo hacia arriba como indica la flecha en el recuadro. Las barras verticales inferiores indican las posiciones de las reflexiones correspondientes a las fases YbNi_2 e Yb_2O_3 .

En la figura 5.11, se presentan los patrones de difracción de rayos X obtenidos para las muestras del sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$, con las cantidades nominales de $x = 0.00, 0.10$ y 0.15 . A

¹Inorganic Crystal Structure Database Data

²<http://www.crystalimpact.com/match/>

partir de dichos patrones de difracción se confirmó la presencia de la fase YbNi_2 (ICSD:03-065-5017), adicionalmente se encontró que la fase Yb_2O_3 (ICSD:00-041-1106) está presente al igual que en la muestra sin Y.

El refinamiento Rietveld de los patrones de difracción de rayos X (figuras A.1 y A.2), arroja como resultado una reducción del parámetro de red a conforme la cantidad de Y se incrementa en las muestras, implicando una reducción en el volumen de la celda unitaria. Lo anterior es de esperarse de la sustitución de átomos de Yb (radio covalente de 1.70 Å) por átomos de Y (radio covalente de 1.62 Å). En la tabla 5.3 se reportan los parámetros de red así como el porcentaje de las fases presentes. La figura 5.12 muestra este comportamiento en forma gráfica. A partir de dicha gráfica se puede considerar que la variación del parámetro de red en función de la cantidad nominal de Y es casi lineal, sugiriendo un cumplimiento de la ley de Vegard [83].

El factor de ocupación para los átomos de Yb, f_{Yb} , es presentado en la tabla 5.3, dichos valores toman en cuenta la existencia de átomos de Y ocupando las posiciones del Yb. Los valores obtenidos para f permiten sugerir la existencia de vacancias en las posiciones del Yb, ello debido a que estos valores se encuentran por debajo del valor esperado respecto a la estequiometría de cada una de las muestras.

En la tabla 5.4, se muestran los parámetros que sirven como criterio de ajuste, obtenidos para cada uno de los refinamientos. Nuevamente bajo el criterio de Young previamente mencionado [9], los refinamientos se consideran satisfactorios.

Tabla 5.3: Parámetro de red a , volumen de la celda V , factor de ocupación de átomos de Yb f_{Yb} , así como el % de las fases identificadas en las muestras del sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$.

Muestra	a (Å)	V (Å ³)	f_{Yb}	YbNi_2 (%)	Yb_2O_3 (%)
YbNi_2	7.0965 ± 0.0003	357.38 ± 0.05	0.98	98.3 ± 0.2	1.7 ± 0.2
$\text{Yb}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{Ni}_2$	7.0826 ± 0.0004	355.29 ± 0.06	0.89	98.2 ± 0.3	1.8 ± 0.3
$\text{Yb}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Ni}_2$	7.0721 ± 0.0004	353.71 ± 0.06	0.83	97.9 ± 0.4	2.1 ± 0.4

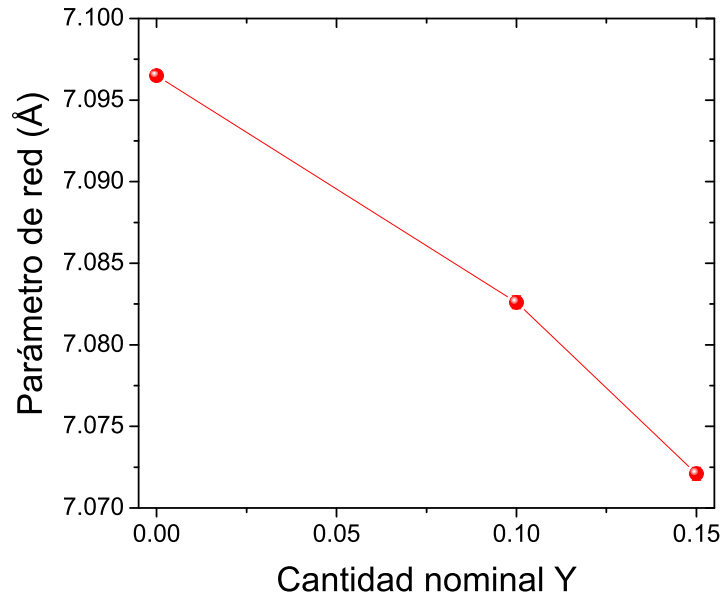


Figura 5.12: Parámetro de red a , como función de la cantidad nominal de Y.

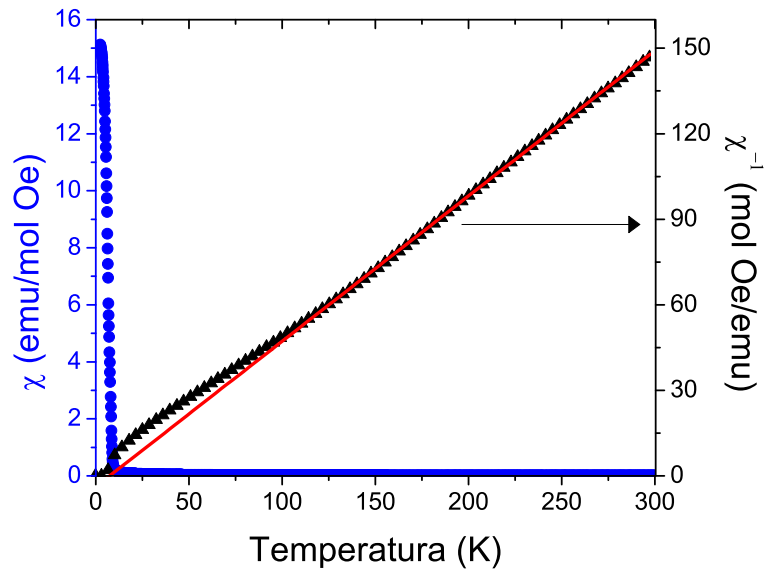
Tabla 5.4: Residuo esperado R_{exp} , perfil de peso R_{wp} y la bondad del ajuste σ^2 para el sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$.

Muestra	R_{exp} (%)	R_{wp} (%)	σ^2
YbNi_2	4.1	5.2	1.3
$\text{Yb}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{Ni}_2$	5.7	6.2	1.1
$\text{Yb}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Ni}_2$	4.9	5.3	1.1

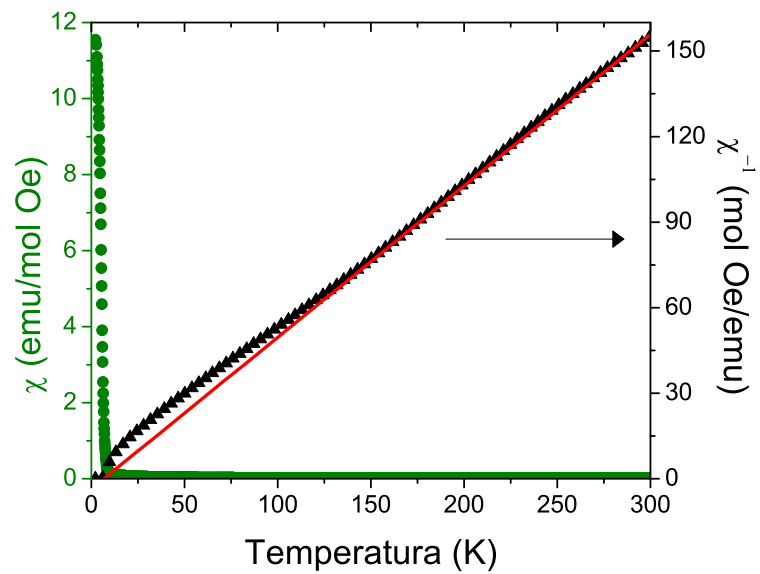
5.2.2. Mediciones magnéticas

La figura 5.13 muestra las mediciones de susceptibilidad magnética (χ) así como su inverso (χ^{-1}), ambas como función de la temperatura. Las medidas corresponden a las muestras del sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$, con $x=0.10$ y 0.15 . Puede observarse que ambas mediciones muestran un incremento en la susceptibilidad a cierta temperatura, rasgo característico de una transición de tipo ferromagnética. Para la determinación de la temperatura de Curie, T_C , se considera la intersección de las rectas resultantes de un ajuste lineal en las regiones paramagnética (cerca de la transición) y de la transición magnética, al igual que para el caso de la muestra

de YbNi_2 .



(a)



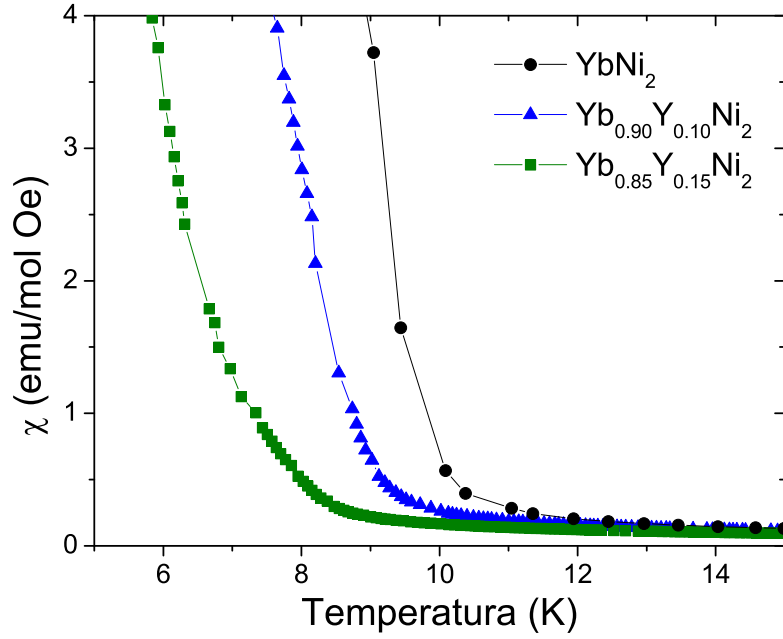
(b)

Figura 5.13: Susceptibilidad magnética $\chi = M/H$ (círculos) y el inverso de la susceptibilidad magnética χ^{-1} (triángulos), como función de la temperatura medida bajo un campo magnético de 200 Oe. Medidas correspondientes al sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$ con (a) $x=0.10$ y (b) $x=0.15$. La línea continua representa un ajuste lineal de los datos de χ^{-1} en una región desde 150 K hasta temperatura ambiente.

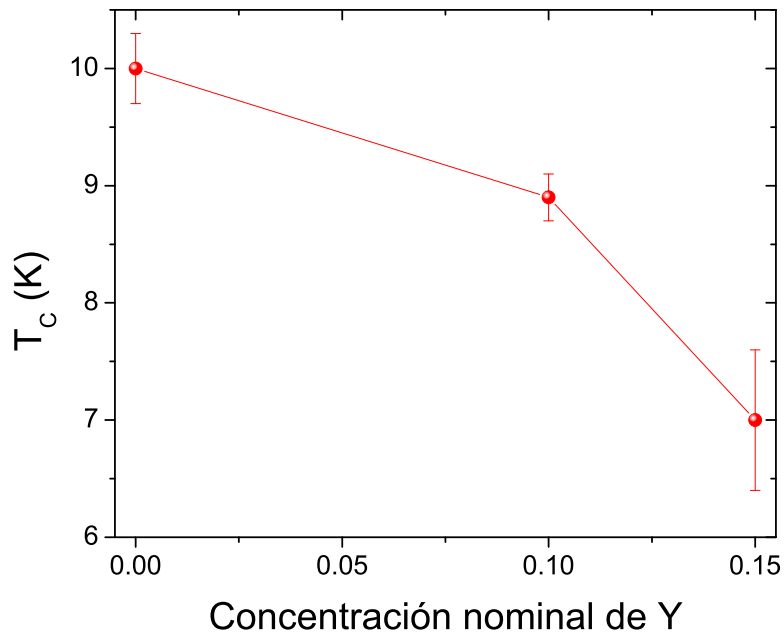


En la región paramagnética ($T > 150$ K), el comportamiento de $\chi(T)$ es descrito en buena forma por medio de la ley de Curie-Weiss (Ec. 2.25). En la figura 5.13 puede observarse el ajuste lineal de $\chi^{-1}(T)$ basado en la ecuación 2.25 como una línea continua extrapolada a $T=0$ K. Por medio de la constante de Curie, C , obtenida a partir del ajuste lineal, se logra estimar el momento magnético efectivo de las muestras a través de la ecuación 2.24. Para la muestra de $x=0.10$ se encuentra que $\mu_{\text{eff}} = 4.16 \mu_{\text{B}}$, mientras que para la muestra de $x=0.15$ $\mu_{\text{eff}} = 4.19 \mu_{\text{B}}$. Con lo anterior se observa que el μ_{eff} obtenido para cada una de las muestras, se encuentra cercano al valor teórico esperado para el ión Yb^{3+} ($4.53 \mu_{\text{B}}$), indicando en principio que el origen del ordenamiento magnético permanece asociado a los electrones f de los átomos de Yb, aunque los resultados sugieren que la substitución de los átomos de Yb por átomos del elemento no magnético Y genera una dilución de los momentos magnéticos asociados al Yb, generando una disminución de la T_{C} . Lo anterior puede ser consecuencia de que la incorporación del Y en lugar de Yb, genera un desorden estructural disminuyendo la intensidad de las interacciones RKKY entre los átomos de Yb.

La T_{C} obtenida nos permite observar una reducción de dicho parámetro a medida que la cantidad nominal de Y se incrementa en las muestras, tal y como se observa en la figura 5.14(a). La figura 5.14(b) muestra de forma gráfica la tendencia de T_{C} en función de la cantidad nominal de Y. La T_{C} disminuye desde un valor de 10.0 ± 0.3 K para la muestra correspondiente a $x=0.00$, hasta un valor de 7.0 ± 0.6 K para la muestra correspondiente a $x = 0.15$. Dicha reducción, puede adjudicarse en primera instancia a la reducción de átomos de Yb, a los cuales se les adjudica la presencia del ordenamiento magnético, cabe mencionar que los átomos de Y tienen una naturaleza que no es magnética. La disminución de la T_{C} conforme se incrementa la cantidad nominal de Y en las muestras, puede asociarse a un efecto de presión en la estructura cristalina debido a la reducción del parámetro de red a a medida que el Y se incrementa en las muestras disminuyen las distancias entre átomos de Yb de las cuales depende la fortaleza de la interacción RKKY.



(a)



(b)

Figura 5.14: (a) Susceptibilidad magnética χ como función de la temperatura, correspondientes a las muestras del sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$ con $x=0.00, 0.10$ y 0.15 . Se observa una disminución en la T_C a medida que se incrementa la cantidad nominal de Y en las muestras. (b) Temperatura de Curie T_C , como función de la cantidad nominal de Y. Los datos son obtenidos a partir de las mediciones de susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

Tabla 5.5: Temperatura de Curie T_C , temperatura de Curie-Weiss θ_{CW} , momento magnético efectivo μ_{eff} y temperatura de Kondo T_K para el sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$.

Muestra	T_C (K)	θ_{CW} (K)	μ_{eff} (μ_B)	T_K (K)
YbNi_2	10.0 ± 0.3	7.86 ± 0.06	4.642 ± 0.006	3.93 ± 0.06
$\text{Yb}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{Ni}_2$	8.9 ± 0.2	9.91 ± 0.09	4.1628 ± 0.0003	4.96 ± 0.09
$\text{Yb}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Ni}_2$	7.0 ± 0.6	6.73 ± 0.08	4.1956 ± 0.0003	3.37 ± 0.08

La tabla 5.5 presenta un resumen de los parámetros obtenidos a partir de las mediciones de susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

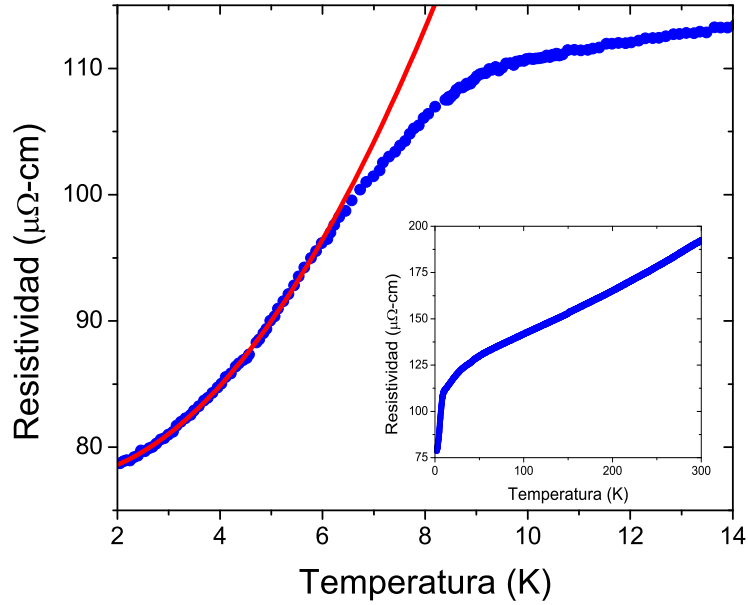
5.2.3. Mediciones de resistividad eléctrica

La figura 5.15, muestra las curvas de la resistividad eléctrica en función de la temperatura correspondientes a las muestras $\text{Yb}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{Ni}_2$ e $\text{Yb}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Ni}_2$. Ambas muestras presentan un comportamiento de tipo metálico con un $RRR = \rho(300\text{ K})/\rho(2\text{ K})$ de 2.5 para $x=0.10$ y de 2.2 para $x=0.15$. Los resultados para RRR indicarían que las muestras con Y presentan defectos estructurales. La transición magnética puede observarse en ambas muestras como un cambio en la pendiente de la resistividad.

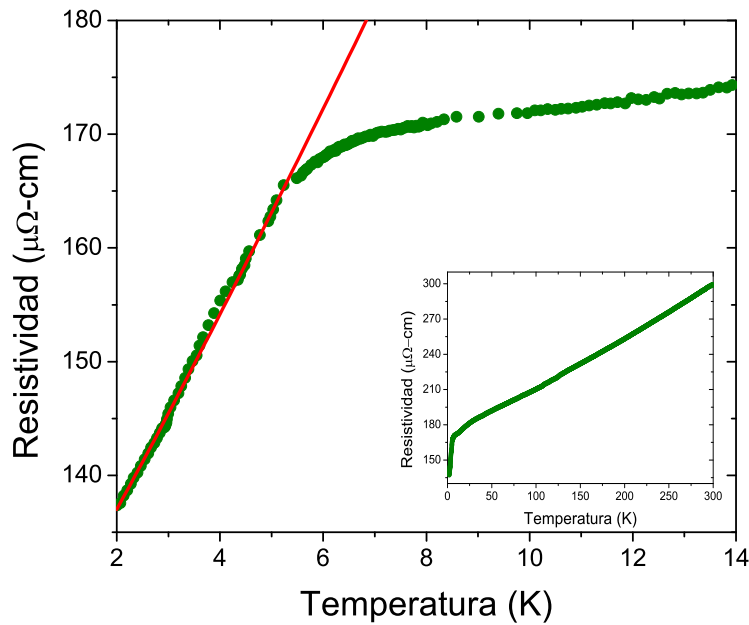
Para analizar la región de bajas temperaturas, se consideró la existencia de una brecha energética debido a que como se vio para aleación sin Y, la mayor contribución a la resistividad a bajas temperaturas viene dada por la interacción electrón-magnón descrita por la ecuación 5.1. La línea continua en la figura 5.15(a) representa un ajuste con dicha ecuación, con $\rho_0 = 77.4 \pm 0.1 \mu\Omega\text{-cm}$. El mejor ajuste se obtuvo con los siguientes parámetros; $A = 0.317 \pm 0.005 \mu\Omega\text{-cm}^{-2}$ y $\Delta = 2.6 \pm 0.2\text{ K}$.

Para el caso de la muestra de $\text{Yb}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Ni}_2$, no fue posible obtener un buen ajuste a la ecuación 5.1. $\rho(T)$ en ésta muestra presenta un comportamiento lineal por lo que se modelo con una expresión de tipo

$$\rho_m = \rho_0 + BT^n, \quad (5.5)$$



(a)



(b)

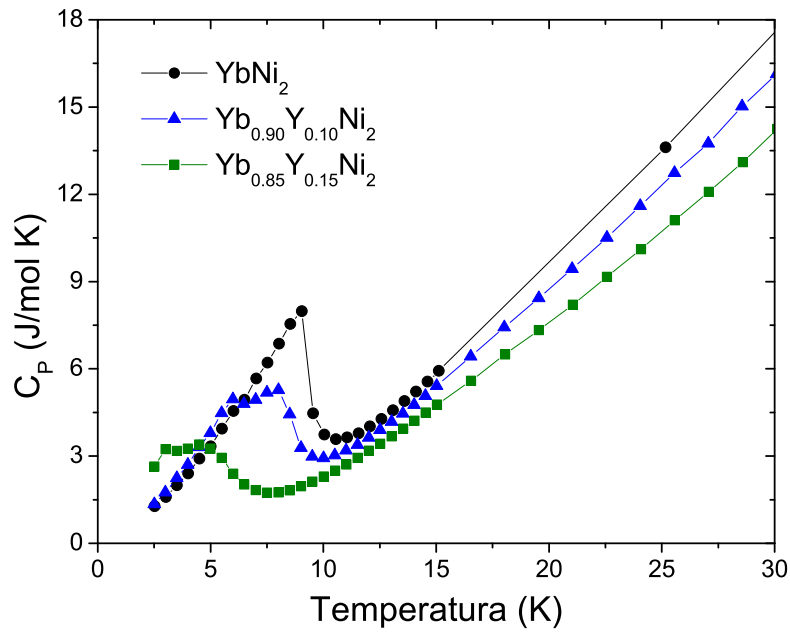
Figura 5.15: (a) Resistividad eléctrica como función de la temperatura correspondiente a la muestra $\text{Yb}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{Ni}_2$ en un intervalo de temperatura $2 < T < 14$ K. La línea sólida representa el mejor ajuste empleando la ecuación 5.1. El recuadro muestra la resistividad en un intervalo de 2-300 K. (b) Resistividad eléctrica como función de la temperatura correspondiente a la muestra $\text{Yb}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Ni}_2$ en un intervalo de temperatura $2 < T < 14$ K. La línea sólida representa el mejor ajuste empleando la ecuación $\rho_m = \rho_0 + BT^n$. El recuadro muestra la resistividad en un intervalo de 2-300 K.

tal y como se observa en la figura 5.15(b). Los resultados del ajuste muestran que $\rho_0 = 122.5 \pm 0.1 \mu\Omega\text{-cm}$, $B = 7 \pm 1 \mu\Omega\text{K-cm}$ y $n = 1.1 \pm 0.2$. El resultado encontrado para la muestra con $x=0.15$ indica que el comportamiento de la resistividad eléctrica es prácticamente lineal con la temperatura, diferente a lo que se espera para un comportamiento ferromagnético. Un comportamiento lineal en la resistividad de los HF, se ha relacionado con el desorden químico ocasionado por la substitución parcial de alguno de los elementos que los conforman [52, 84]. En virtud de nuestros resultados, el origen del comportamiento lineal observado en las medición de la resistividad eléctrica, se puede asociar a un desorden químico ocasionado por la substitución de Yb por Y.

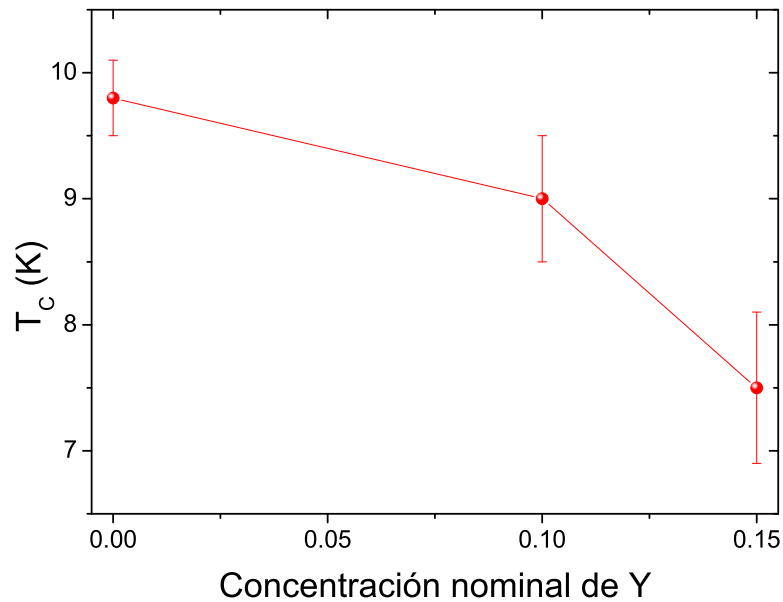
5.2.4. Mediciones de calor específico

En la figura 5.16(a), se presentan las curvas de C_P como función de la temperatura correspondientes a las muestras del sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$ para $x=0.00$, 0.10 y 0.15 . Se puede observar la transición ferromagnética como un incremento abrupto en el calor específico, la cual sufre un corrimiento hacia menores temperaturas a medida que la concentración nominal de Y se incrementa en las muestras. La determinación de la T_C , siguiendo el procedimiento descrito anteriormente para el YbNi_2 , da como resultado un descenso de dicho parámetro a medida que la concentración nominal de Y se incrementa en las muestras, partiendo de un valor de $9.8 \pm 0.3 \text{ K}$ para $x=0.00$, $9.0 \pm 0.5 \text{ K}$ para $x=0.10$ hasta un valor de $7.5 \pm 0.6 \text{ K}$ para $x=0.15$. La figura 5.16(b) muestra en forma gráfica el comportamiento de la T_C en función de la cantidad nominal de Y. Los valores obtenidos de T_C son, dentro del intervalo de error, similares a los obtenidos en las medidas magnéticas.

De igual forma que se hizo para el YbNi_2 , se realiza un análisis de la contribución electrónica al calor específico a bajas y altas temperaturas, para lo cual se obtiene que para $x=0.10$ la $\gamma_{BT} = 427 \pm 3 \text{ mJ/mol K}^2$, lo cual indica que para dicha concentración la cualidad de fermión pesado permanece. Para la muestra de $x=0.15$ un análisis a bajas temperaturas no



(a)



(b)

Figura 5.16: (a) Calor específico C_P como función de la temperatura, correspondientes a las muestras del sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$ con $x=0.00, 0.10$ y 0.15 . Se observa una disminución en la T_C a medida que se incrementa la cantidad nominal de Y en las muestras. (b) Temperatura de Curie T_C , como función de la cantidad nominal de Y. Los datos son obtenidos a partir de las mediciones de calor específico en función de la temperatura.

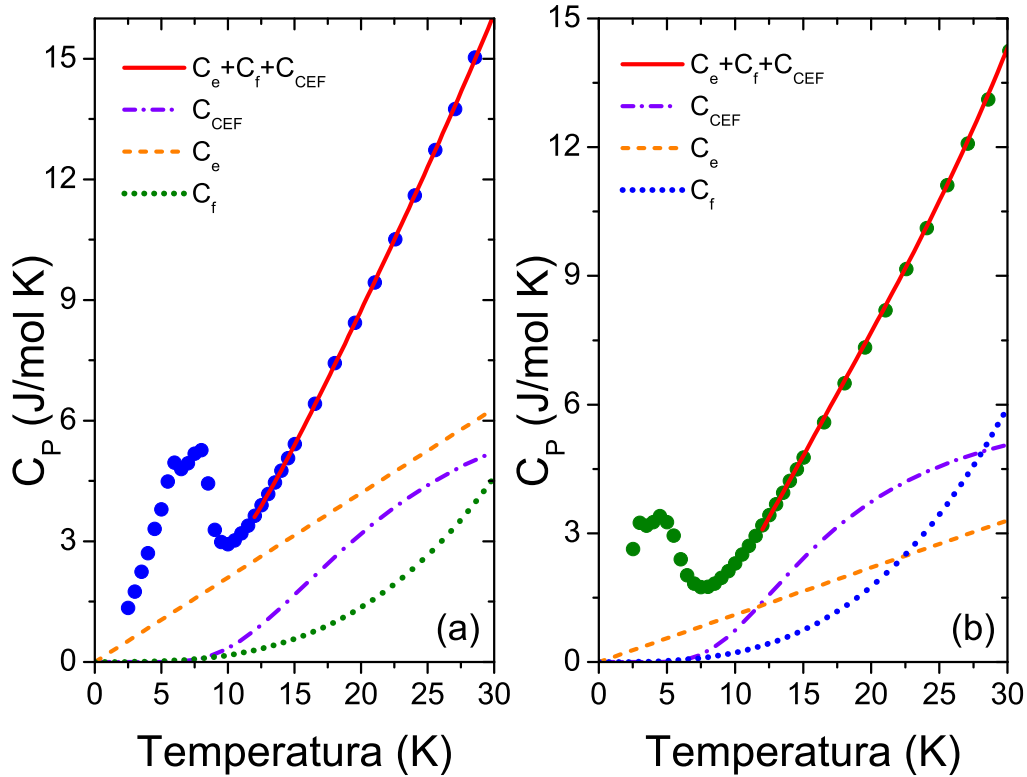


Figura 5.17: C_P como función de la temperatura correspondientes al sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$ con (a) $x=0.10$ y (b) $x=0.15$. La línea sólida representa el mejor ajuste de la expresión $C_P(T) = C_e + C_f + C_{\text{CEF}}$, a los datos experimentales en la región paramagnética ($12 < T < 30$ K).

fue posible debido a que se tienen pocos puntos en la región con ordenamiento magnético.

En la figura 5.17 se presentan las gráficas de los ajustes a alta temperatura considerando que $C_P(T) = \gamma_{\text{AT}}T + \beta_{\text{AT}}T^3 + C_{\text{CEF}}$ en un intervalo de $12 < T < 30$ K. El mejor ajuste de los datos para $x=0.10$ fue obtenido con un valor de $\gamma_{\text{AT}} = 210 \pm 1$ mJ/mol K^2 , $\beta_{\text{AT}} = 0.17 \pm 0.01$ mJ/mol K^4 , $\kappa_1 = 71 \pm 2$ K y $\kappa_2 = 142 \pm 5$ K. Mientras que para $x=0.15$ el mejor ajuste a los datos se obtiene con $\gamma_{\text{AT}} = 110 \pm 8$ mJ/mol K^2 , $\beta_{\text{AT}} = 0.22 \pm 0.03$ mJ/mol K^4 , $\kappa_1 = 60 \pm 5$ K y $\kappa_2 = 141 \pm 6$ K. Las temperaturas de Debye correspondientes a $x=0.10$ y 0.15 son $\Theta_D = 324.9 \pm 0.4$ K y $\Theta_D = 298.2 \pm 0.8$ K, respectivamente.

Con los valores de γ_{AT} obtenidos y el valor $\gamma_0 = 0.64$ mJ/mol K^2 correspondiente a la plata, mediante la ecuación 2.52 se obtienen los valores de masa efectiva $m^* = (328 \pm 1)m_e$

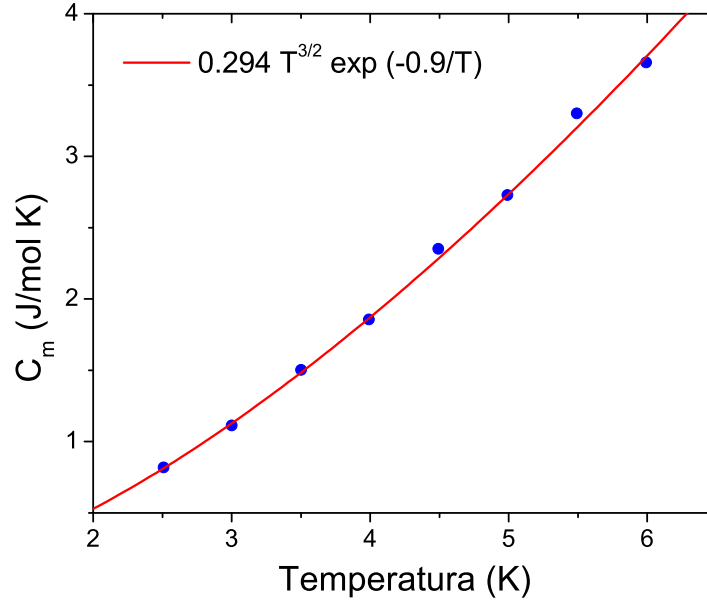
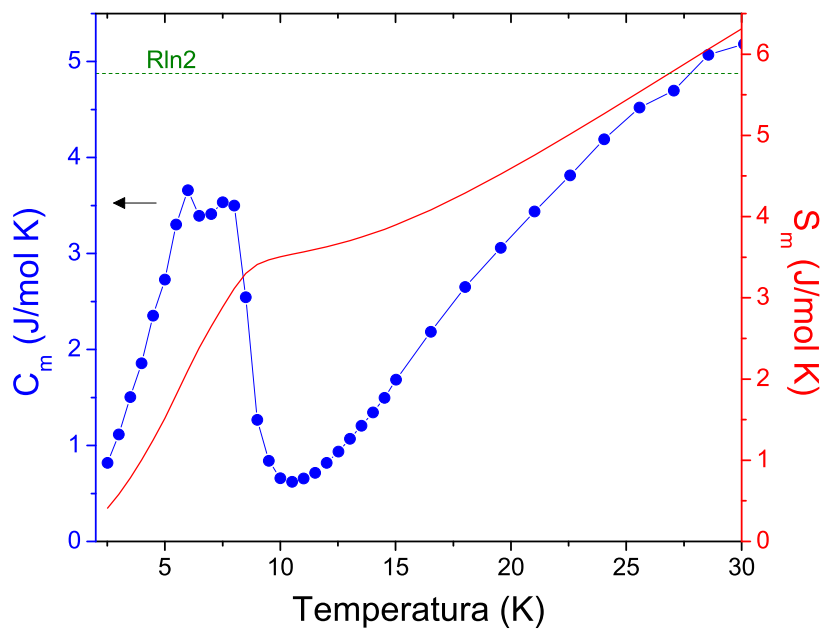


Figura 5.18: Curva de C_m como función de la temperatura correspondiente a la muestra de $\text{Yb}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{Ni}_2$. La línea sólida representa el ajuste a la expresión 5.4.

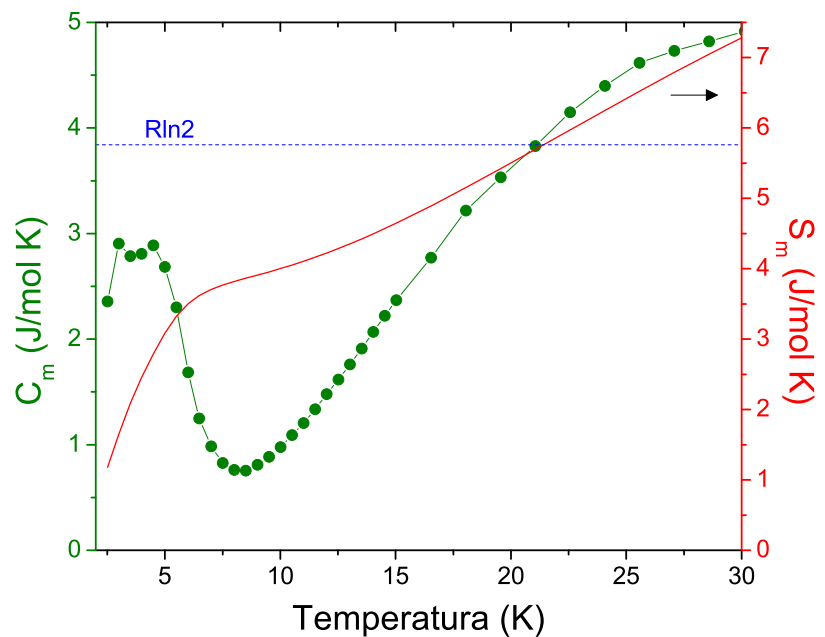
y $m^* = (171 \pm 8)m_e$, para $x=0.10$ y $x=0.15$ respectivamente. Dichos valores confirman que el estado HF se conserva para ambas concentraciones de Y.

Al igual que para el caso del YbNi_2 el análisis de la C_m , a bajas temperaturas, correspondiente a la muestra de $\text{Yb}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{Ni}_2$ se realizó considerando la existencia de una brecha energética Δ , para lo cual nuevamente se considero un ajuste a la ecuación 5.4. La figura 5.18 muestra el mejor ajuste obtenido con $\delta = 0.294 \pm 0.009 \text{ J/mol K}^{5/2}$ y $\Delta = 0.9 \pm 0.2 \text{ K}$. El valor de Δ se reduce respecto al encontrado para el YbNi_2 .

Una vez obtenida la contribución magnética al calor específico, se puede calcular la entropía magnética S_m asociada a ella a través de la ecuación 5.3 en un intervalo de temperatura $0 < T < 30 \text{ K}$. La figura 5.19, muestra las entropías magnéticas obtenidas para las muestras con Y. En la temperatura de la transición magnética, los valores de S_m son de alrededor 0.6 veces el valor de $R \ln 2$. Adicionalmente puede observarse que nuevamente, al igual que con el YbNi_2 , la S_m sigue incrementándose aún por arriba de la T_C , indicándonos una contribución



(a)



(b)

Figura 5.19: C_m y S_m como función de la temperatura correspondientes a las muestras de $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$ con (a) $x=0.10$ y (b) $x=0.15$. En C_m puede apreciarse un máximo que es asociado a la transición ferromagnética.

Tabla 5.6: Parámetros del estado paramagnético y ferromagnético a partir del calor específico para el sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$; T_C (K), γ_{BT} (mJ/mol K²), γ_{AT} (mJ/mol K²), β_{AT} (mJ/mol K⁴), m^* (m_e), Θ_D (K) y Δ (K).

Muestra	T_C	γ_{BT}	γ_{AT}	β_{AT}	m^*	Θ_D	Δ
YbNi_2	9.8 ± 0.3	439 ± 5	249 ± 5	0.15 ± 0.04	389 ± 5	338.8 ± 0.2	1.3 ± 0.1
$\text{Yb}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{Ni}_2$	9.0 ± 0.5	427 ± 3	210 ± 1	0.17 ± 0.01	328 ± 1	324.9 ± 0.4	0.9 ± 0.1
$\text{Yb}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Ni}_2$	7.5 ± 0.6		110 ± 8	0.22 ± 0.03	171 ± 8	298.2 ± 0.8	

asociada al CEF.

La tabla 5.6 presenta un resumen de los parámetros obtenidos para cada una de las muestras del sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$, a partir de las mediciones de calor específico como función de la temperatura.

5.3. Sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$

5.3.1. Difracción de rayos X

El análisis estructural del efecto de la sustitución de Yb por Pr se realizó vía un estudio de difracción de rayos-X. En la figura 5.20 se presentan los patrones de difracción obtenidos para las muestras con las cantidades nominales de $x=0.00$, 0.10 y 0.15 . Al igual que en caso de las muestras con Y, se confirma la presencia mayoritaria de la fase YbNi_2 , así como de la fase de Yb_2O_3 como impureza con un porcentaje menor al 4 %.

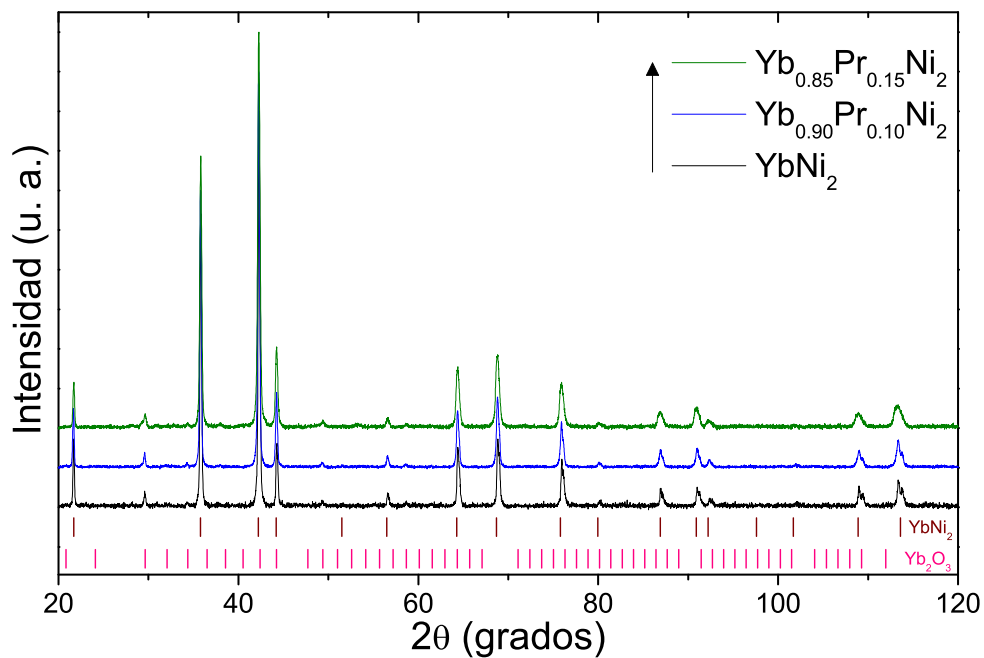


Figura 5.20: Patrones de difracción de rayos-X de las muestras $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$, con $x = 0.00$, 0.10 y 0.15 . Los patrones de difracción están ordenados de abajo hacia arriba como indica la flecha en el recuadro. Las barras verticales inferiores indican las posiciones de las reflexiones correspondientes a las fases YbNi_2 e Yb_2O_3 .

El refinamiento por el método de Rietveld realizado a cada uno de los patrones de difracción de rayos X, proporciona resultados que nos determinan una reducción del parámetro de red a conforme la cantidad nominal de Pr se incrementa en las muestras. La reducción del parámetro de red concuerda con lo esperado a partir de la sustitución de átomos de

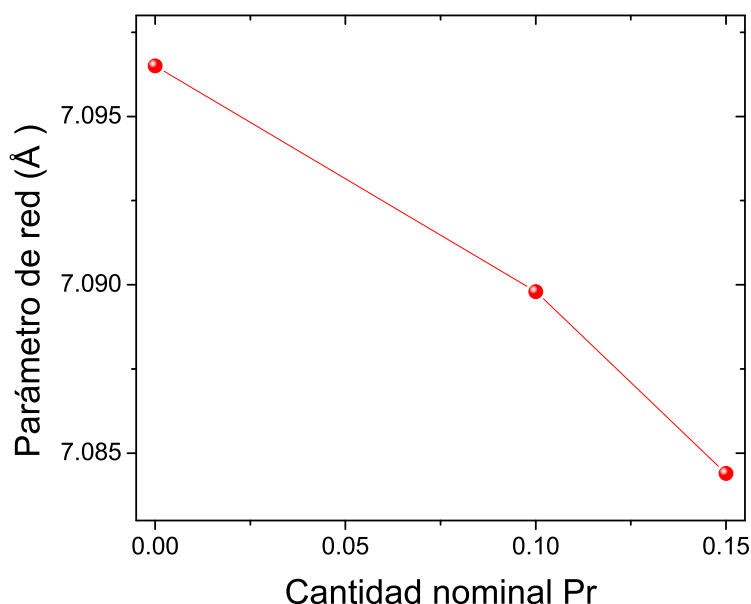


Figura 5.21: Parámetro de red a , como función de la cantidad nominal de Pr.

Yb (radio covalente de 1.70 Å) por átomos de Pr (radio covalente de 1.65 Å). La figura 5.21 muestra dicha tendencia en forma gráfica. De igual forma que para el caso de las muestras con Y, la variación del parámetro de red en función de la cantidad nominal de Pr se puede considerar lineal, sugiriendo nuevamente un cumplimiento de la ley de Vegard [83]. La tabla 5.7 reporta los parámetros de red así como el porcentaje de las fases presentes. Las gráficas de los refinamientos correspondientes se encuentran en el apéndice.

El factor de ocupación, f_{Yb} , para los átomos de Yb es reportado en la tabla 5.7. En forma análoga al sistema con Y, los valores obtenidos para f_{Yb} permiten sugerir la existencia de vacancias en las posiciones del Yb.

Tabla 5.7: Parámetro de red a , volumen de la celda V , factor de ocupación átomos de Yb f_{Yb} y % de las fases identificadas en las muestras del sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$.

Muestra	a (Å)	V (Å ³)	f_{Yb}	YbNi ₂ (%)	Yb ₂ O ₃ (%)
YbNi ₂	7.0965±0.0003	357.38±0.05	0.98	98.3±0.2	1.7±0.2
Yb _{0.90} Pr _{0.10} Ni ₂	7.0898±0.0004	356.37±0.06	0.87	98.3±0.2	1.2±0.2
Yb _{0.85} Pr _{0.15} Ni ₂	7.0844±0.0003	355.56±0.05	0.84	98.1±0.3	1.9±0.3

En la tabla 5.8, se reportan los parámetros que sirven como criterio de ajuste en los refinamientos. Nuevamente bajo el criterio de Young previamente mencionado [9], los refinamientos se consideran satisfactorios.

Tabla 5.8: Residuo esperado R_{exp} , perfil de peso R_{wp} y la bondad del ajuste σ^2 para el sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$.

Muestra	$R_{\text{exp}} \%$	$R_{\text{wp}} \%$	σ^2
YbNi_2	4.1	5.2	1.3
$\text{Yb}_{0.90}\text{Pr}_{0.10}\text{Ni}_2$	4.6	5.5	1.2
$\text{Yb}_{0.85}\text{Pr}_{0.15}\text{Ni}_2$	7.4	7.9	1.1

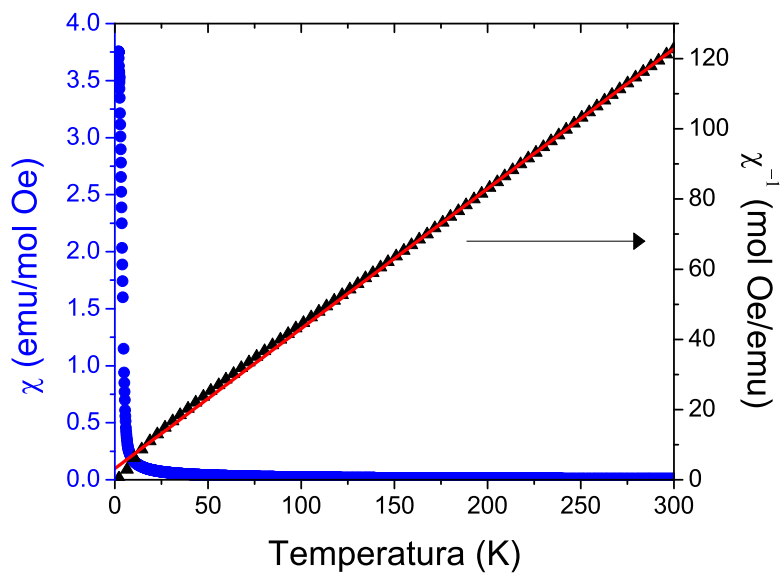
5.3.2. Mediciones magnéticas

La dependencia en temperatura de la susceptibilidad magnética χ y su inverso χ^{-1} , correspondiente a las muestras del sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$, para cantidades nominales de Pr, $x=0.10$ y $x=0.15$, son mostradas en la figura 5.22. Un incremento en la susceptibilidad a cierta temperatura, rasgo característico de una transición de orden ferromagnética, es evidente en ambas muestras. Para la determinación de la temperatura de Curie, T_C , se considera nuevamente el método empleado anteriormente.

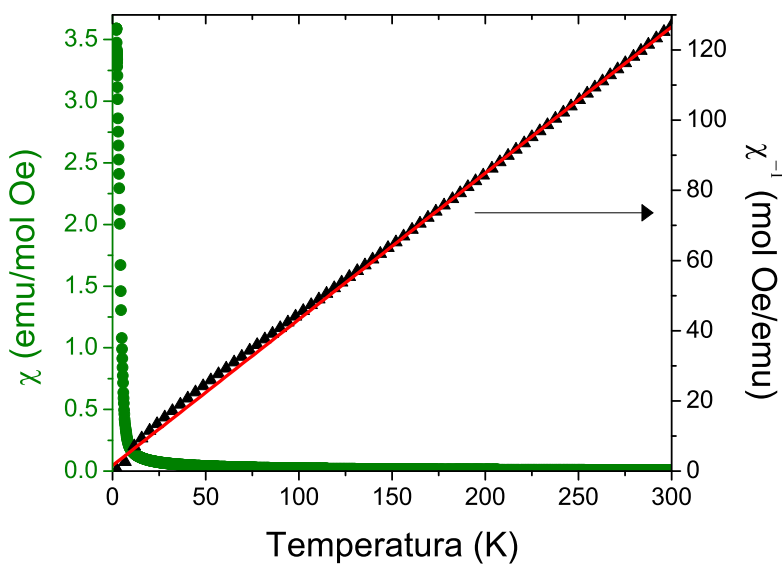
La T_C muestra una reducción de su valor a medida que la cantidad nominal de Pr se incrementa en las muestras, disminuyendo desde un valor de 10.0 ± 0.3 K para la muestra correspondiente a $x = 0.00$, 5.56 ± 0.08 para $x=0.10$ hasta un valor de 5.42 ± 0.07 K para la muestra correspondiente a $x = 0.15$. La figura 5.23(a) permite ver el corrimiento de la transición ferromagnética hacia menores temperaturas a medida que la cantidad de Pr se incrementa. La tendencia de la T_C con la cantidad nominal de Pr se presenta en forma gráfica en la figura 5.23(b). Es notable que la T_C disminuye drásticamente para $x=0.10$, lo cual indica que el Pr causa un gran efecto si se compara con el efecto que causa el Y.

La ecuación de Curie-Weiss (ecuación 2.25), describe en buena forma los datos experimentales en la región paramagnética ($T > 150$ K). El ajuste lineal de $\chi^{-1}(T)$ extrapolado a $T=0$ K, es representado como una línea continua en las figuras 5.22(a) y 5.22(b). La constante de



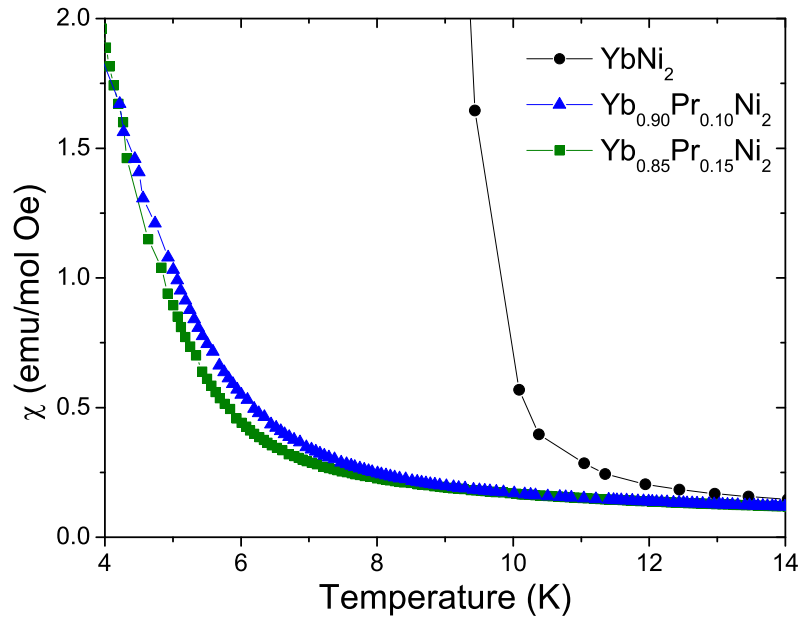


(a)

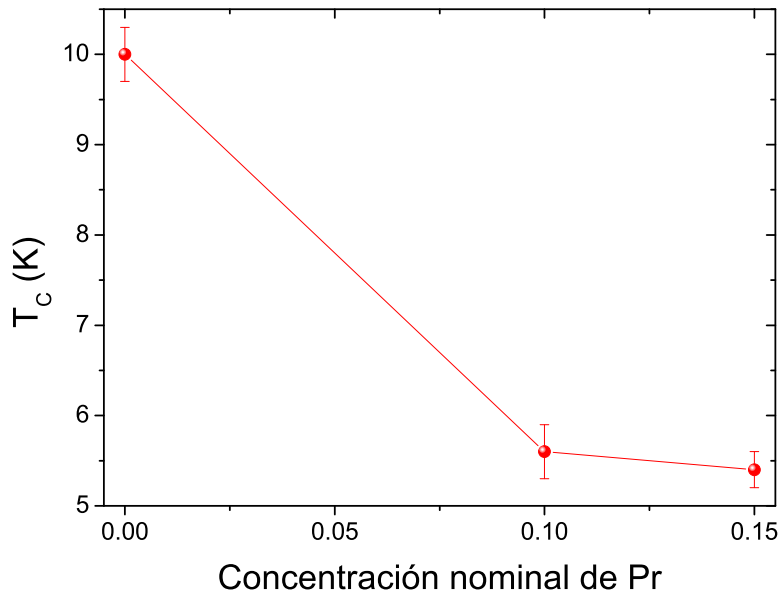


(b)

Figura 5.22: Susceptibilidad magnética $\chi = M/H$ (círculos) y el inverso de la susceptibilidad magnética χ^{-1} (triángulos), como función de la temperatura medida bajo un campo magnético de 1000 Oe. Medidas correspondientes al sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$ con (a) $x=0.10$ y (b) $x=0.15$. La línea continua representa un ajuste lineal de los datos de χ^{-1} en una región desde 150 K hasta temperatura ambiente.



(a)



(b)

Figura 5.23: (a) Susceptibilidad magnética χ como función de la temperatura, correspondientes a las muestras del sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$ con $x=0.00, 0.10$ y 0.15 . Se observa una disminución en la T_C a medida que se incrementa la cantidad nominal de Pr en las muestras. (b) Temperatura de Curie T_C , como función de la cantidad nominal de Pr. Los datos son obtenidos a partir de las mediciones de susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

Tabla 5.9: Temperatura de Curie T_C , temperatura de Curie-Weiss θ_{CW} , momento magnético efectivo μ_{eff} y temperatura de Kondo T_K para el sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$.

Muestra	T_C (K)	θ_{CW} (K)	μ_{eff} (μ_B)	T_K (K)
YbNi_2	10.0 ± 0.3	7.86 ± 0.06	4.642 ± 0.006	3.93 ± 0.06
$\text{Yb}_{0.90}\text{Pr}_{0.10}\text{Ni}_2$	5.56 ± 0.08	-8.04 ± 0.04	4.7068 ± 0.0001	4.02 ± 0.04
$\text{Yb}_{0.85}\text{Pr}_{0.15}\text{Ni}_2$	5.42 ± 0.07	-3.72 ± 0.05	4.7382 ± 0.0001	1.86 ± 0.05

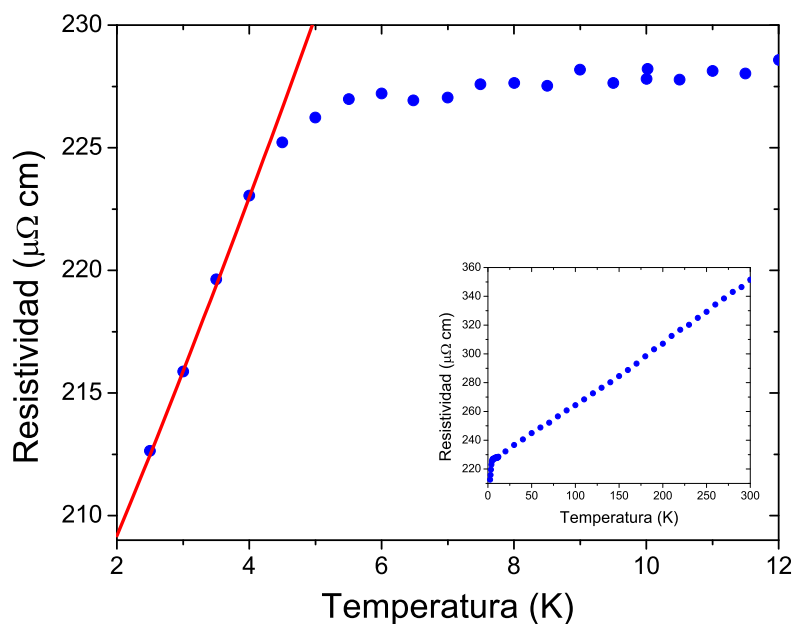
Curie, C , obtenida a partir del ajuste lineal permite estimar μ_{eff} empleando la ecuación 2.24. Los valores obtenidos son $\mu_{\text{eff}} = 4.71 \mu_B$ y $\mu_{\text{eff}} = 4.74 \mu_B$, para $x=0.10$ y $x=0.15$, respectivamente. Dichos valores de μ_{eff} , son cercanos a lo esperado para el ión $\text{Yb}^{3+} = 4.54 \mu_B$. Un resumen de los parámetros obtenidos, a partir de las mediciones de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, es reportado en la tabla 5.9.

Cabe destacar el hecho de que la θ_{CW} , para ambas concentraciones de Pr resultan negativas cuando para un material con ordenamiento ferromagnético dicho parámetro se espera positivo. Lo anterior se ha reportado en otros materiales ferromagnéticos clasificados como fermiones pesados, el $\text{Ce}_{11}\text{Pd}_4\text{In}_9$ [85], el Ce_2IrGe_3 [85] y el Ce_3RuSn_6 [86, 87], dichos materiales presentan una temperatura de Curie-Weiss de $\theta_{CW} = -9$ K, $\theta_{CW} = -35$ K y $\theta_{CW} = -9.3$ K respectivamente. Adicionalmente en los compuestos CePd_2Al_8 [88], CeNiSb [89, 90], CeIr_2B_2 [91] y CeTiGe_3 [92], no clasificados como fermiones pesados, se presenta un ordenamiento ferromagnético y la presencia de una θ_{CW} negativa. Actualmente, el entendimiento de la presencia de una θ_{CW} negativa en un material con un ordenamiento ferromagnético no es del todo claro y sigue sin ninguna respuesta concreta, en la mayoría de los trabajos antes mencionados, se piensa que este hecho pudiese adjudicarse a un efecto conjunto del CEF y el efecto Kondo.

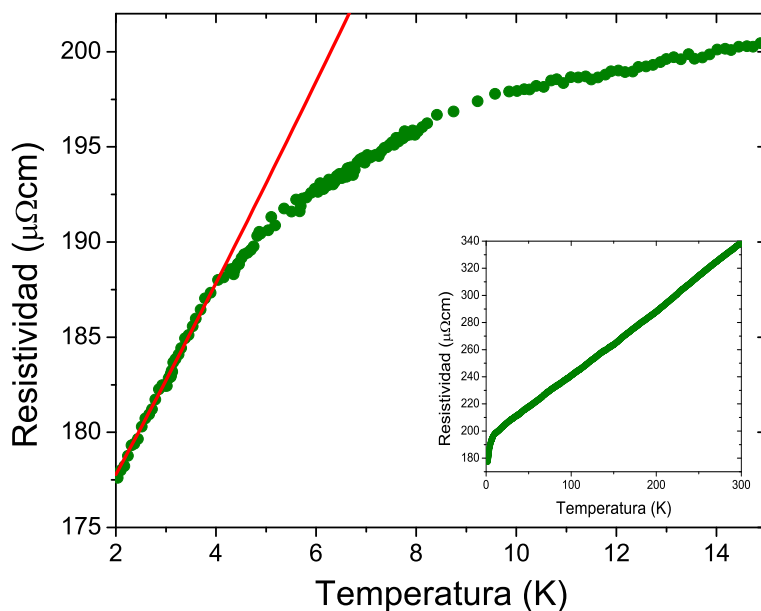
5.3.3. Mediciones de resistividad eléctrica

La figura 5.24, muestra la dependencia de la resistividad eléctrica con la temperatura de las muestras $\text{Yb}_{0.90}\text{Pr}_{0.10}\text{Ni}_2$ e $\text{Yb}_{0.85}\text{Pr}_{0.15}\text{Ni}_2$. Un decaimiento lineal en la resistividad





(a)



(b)

Figura 5.24: (a) Resistividad eléctrica como función de la temperatura correspondiente a la muestra $\text{Yb}_{0.90}\text{Pr}_{0.10}\text{Ni}_2$ en un intervalo de temperatura $2 < T < 14$ K. La línea sólida representa el mejor ajuste empleando la ecuación $\rho_m = \rho_0 + BT^n$. El recuadro muestra la resistividad en un intervalo de 2-300 K. (b) Resistividad eléctrica como función de la temperatura correspondiente a la muestra $\text{Yb}_{0.85}\text{Pr}_{0.15}\text{Ni}_2$ en un intervalo de temperatura $2 < T < 14$ K. La línea sólida representa el mejor ajuste empleando a la ecuación $\rho_m = \rho_0 + BT^n$. El recuadro muestra la resistividad en un intervalo de 2-300 K.

distintivo de un comportamiento de tipo metálico es observado en ambas muestras. A bajas temperaturas un cambio en la pendiente marca la transición al ordenamiento ferromagnético. Los valores obtenidos de RRR son de 1.7 para $x=0.10$ y de 1.9 para $x=0.15$. Estos valores son similares a los obtenidos para las muestras con Y y de YbNi_2 , permitiendo plantear nuevamente la existencia de vacancias de Yb.

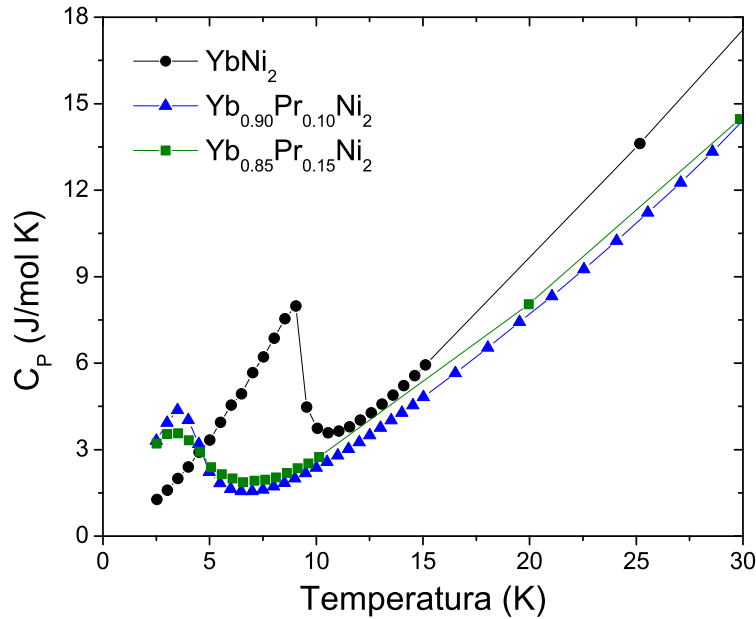
Para el caso de las muestras con Pr, no fue posible obtener un buen ajuste a la ecuación 5.1, lo cual nos llevo a modelar la resistividad con la ecuación 5.5, tal y como se observa en las figura 5.24. Los resultados del ajuste muestran que para $x=0.10$: $\rho_0 = 198 \pm 3 \mu\Omega\text{-cm}$, $B = 5 \pm 4 \mu\Omega\text{K-cm}$ y $n = 1.16 \pm 0.04$, mientras que para $x=0.15$: $\rho_0 = 169 \pm 2 \mu\Omega\text{-cm}$, $B = 4.1 \pm 0.3 \mu\Omega\text{K-cm}$ y $n = 1.1 \pm 0.2$. Dichos resultados encontrados para las muestras con Pr, nos indican que el comportamiento de la resistividad eléctrica es prácticamente lineal con la temperatura. Como se menciono anteriormente, en algunos compuestos HF el desorden químico ocasionado por la substitución parcial de alguno de los elementos que los conforman da origen a un comportamiento lineal en la resistividad respecto a la temperatura [52,84], ello junto con lo obtenido experimentalmente, nos permite asociar el origen del comportamiento lineal en la resistividad al desorden ocasionado por la substitución del Yb por Pr.

La ausencia de un incremento en la resistividad asociado al efecto Kondo, nos indica que la estimación de T_K (tabla 5.9), es congruente con lo experimentalmente observado.

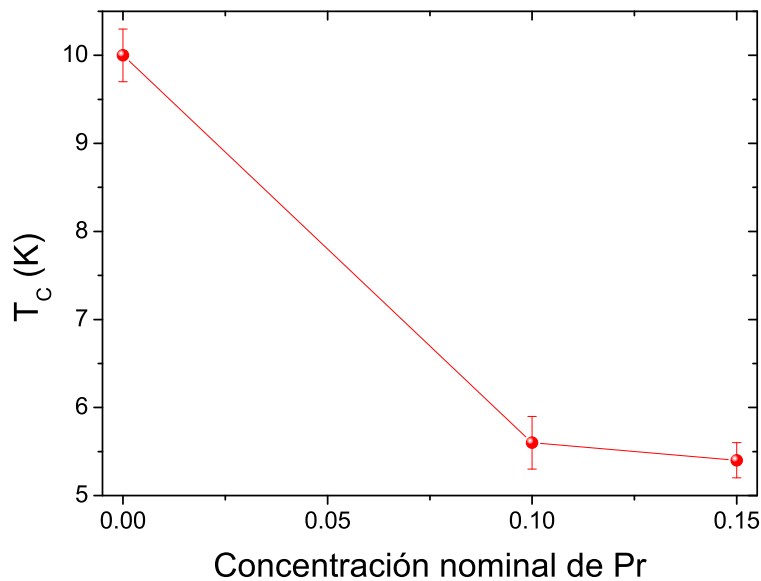
5.3.4. Mediciones de calor específico

Para el sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$, solo fue posible realizar un análisis del calor específico como función de la temperatura por arriba de la T_C , debido a que a bajas temperaturas el número de datos recabados durante la medición fueron pocos debido a las condiciones en que se realizaron y a la baja T_C obtenida, tal y como puede observarse en la figura 5.25(a). La determinación de la T_C , siguiendo el procedimiento descrito anteriormente, da como resultado un descenso de dicho parámetro a medida que la concentración nominal de Pr se incrementa

en las muestras, partiendo de un valor de 9.8 ± 0.3 K para $x=0.00$, 6.1 ± 0.3 K para $x=0.10$ hasta un valor de 5.8 ± 0.4 K para $x=0.15$.



(a)



(b)

Figura 5.25: (a) Calor específico C_P como función de la temperatura, correspondientes a las muestras del sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$ con $x=0.00$, 0.10 y 0.15 . Se puede observar que la sustitución de Yb por Pr propicia un descenso en la T_C . (b) Temperatura de Curie T_C , como función de la cantidad nominal de Pr. Los datos son obtenidos a partir de las mediciones de calor específico en función de la temperatura.

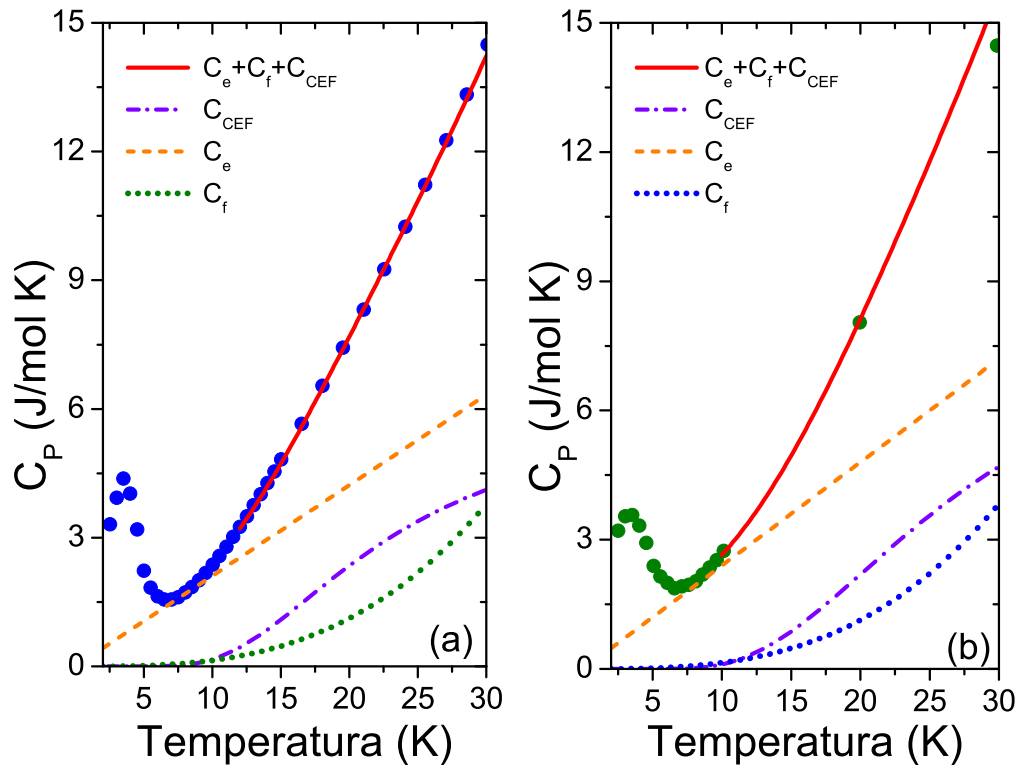
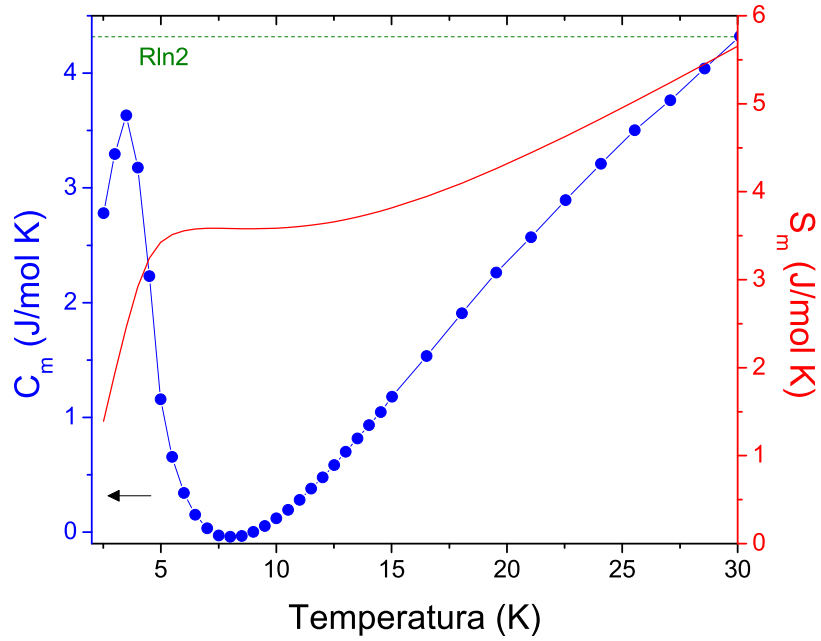


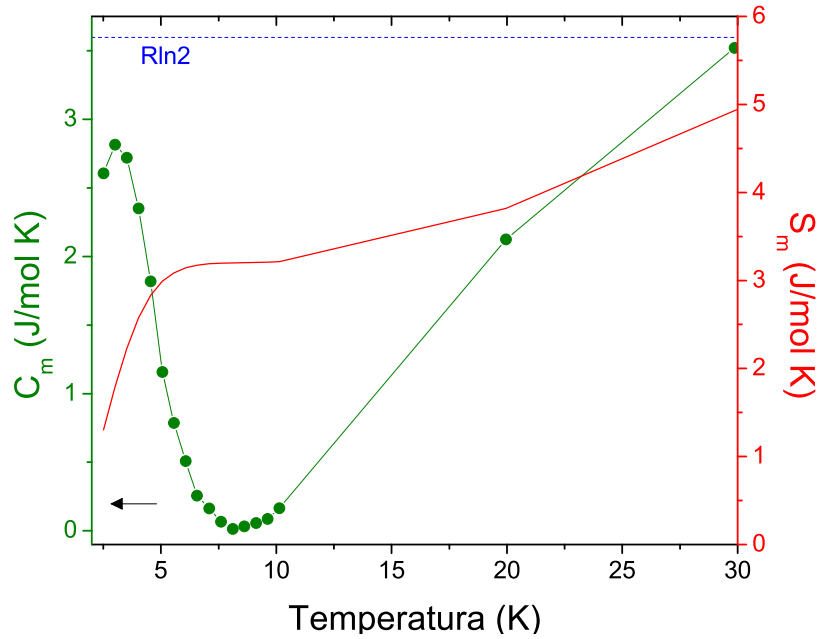
Figura 5.26: C_P como función de la temperatura correspondientes al sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$ con (a) $x=0.10$ y (b) $x=0.15$. La línea sólida representa el mejor ajuste de la expresión $C_P(T) = C_e + C_f + C_{\text{CEF}}$ a los datos experimentales en la región paramagnética ($12 < T < 30$ K).

La figura 5.25(b), muestra en forma gráfica el comportamiento de la T_C en función de la cantidad nominal de Pr. Al igual que el sistema con Y, los valores obtenidos de T_C coinciden, dentro del margen de error, con los obtenidos en las mediciones magnéticas.

Los ajustes a $T > T_C$ considerando que $C_P(T) = \gamma_{\text{AT}}T + \beta_{\text{AT}}T^3 + C_{\text{CEF}}$ en un intervalo de $12 < T < 30$ K son presentados en la figura 5.26. El mejor ajuste de los datos para $x=0.10$ fue obtenido con un valor de $\gamma_{\text{AT}} = 211 \pm 4$ mJ/mol K², $\beta_{\text{AT}} = 0.14 \pm 0.06$ mJ/mol K⁴, $\kappa_1 = 81 \pm 2$ K y $\kappa_2 = 193 \pm 5$ K. Mientras que para $x=0.15$ el mejor ajuste a los datos se obtiene con $\gamma_{\text{AT}} = 240 \pm 2$ mJ/mol K², $\beta_{\text{AT}} = 0.142 \pm 0.002$ mJ/mol K⁴, $\kappa_1 = 87 \pm 5$ K y $\kappa_2 = 155 \pm 6$ K. Las temperaturas de Debye correspondientes a $x=0.10$ y 0.15 son $\Theta_D = 346.6 \pm 0.9$ K y $\Theta_D = 344.99 \pm 0.01$ K, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 5.27: C_m y S_m como función de la temperatura correspondientes a las muestras de $\text{Yb}_{0.90}\text{Pr}_{0.10}\text{Ni}_2$ con (a) $x=0.10$ y (b) $x=0.15$. En C_m puede apreciarse un máximo que es asociado a la transición ferromagnética.

La estimación de la m^* a partir de la ecuación 2.52, utilizando los valores de γ_{AT} obtenidos y $\gamma_0 = 0.64$ mJ/mol K² de la Ag, da como resultado los valores $m^* = (330 \pm 4)m_e$ y $m^* = (375 \pm 2)m_e$, para $x=0.10$ y $x=0.15$ respectivamente. Lo anterior, permite confirmar que la clasificación de HF, permanece para ambas concentraciones.

El cálculo de la S_m a partir de la integración de C_m/T (figura 5.27), nos permite observar que los valores de S_m en T_C son aproximadamente la mitad del valor de $R \ln 2$, volviendo a observar un incremento de S_m por arriba de la T_C asociado a la presencia de un CEF. Este hecho refuerza nuestro argumento respecto al desviamiento de un comportamiento lineal en el inverso de la susceptibilidad lineal.

La tabla 5.10 presenta un resumen de los parámetros obtenidos para cada una de las muestras del sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$, a partir de las mediciones de calor específico como función de la temperatura.

Tabla 5.10: Parámetros del estado paramagnético y ferromagnético a partir del calor específico para el sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$; T_C (K), γ_{AT} (mJ/mol K²), β_{AT} (mJ/mol K⁴), m^* (m_e) y Θ_D (K).

Muestra	T_C	γ_{AT}	β_{AT}	m^*	Θ_D
YbNi_2	9.8 ± 0.3	249 ± 5	0.15 ± 0.04	389 ± 5	338.8 ± 0.2
$\text{Yb}_{0.90}\text{Pr}_{0.10}\text{Ni}_2$	6.1 ± 0.3	211 ± 4	0.14 ± 0.06	330 ± 4	346.6 ± 0.9
$\text{Yb}_{0.85}\text{Pr}_{0.15}\text{Ni}_2$	5.8 ± 0.4	240 ± 2	0.142 ± 0.002	375 ± 2	344.99 ± 0.09

5.4. Sistema $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$

5.4.1. Difracción de rayos X

Los patrones de difracción obtenidos para el sistema $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$, con $x=0.00$, 0.10 y 0.15 , son presentados en la figura 5.28. Al igual que en el caso de las muestras con Y y Pr, los patrones de difracción confirman la presencia de la fase mayoritaria YbNi_2 , así como de la fase de Yb_2O_3 como impureza.

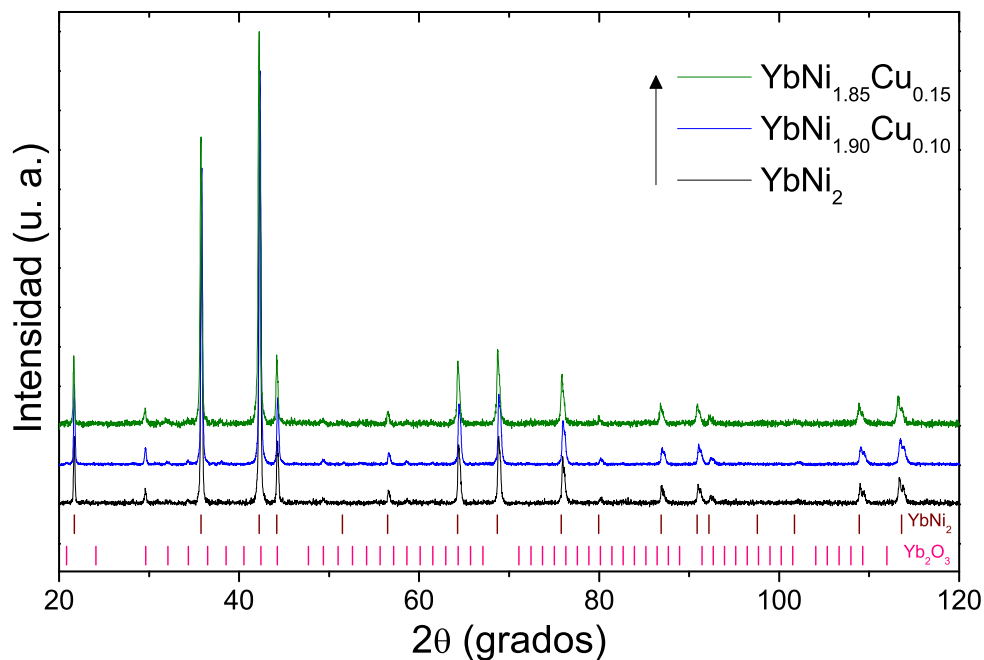


Figura 5.28: Patrones de difracción de rayos-X de las muestras $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$, con $x=0.00$, 0.10 y 0.15 . Los patrones de difracción están ordenados de abajo hacia arriba como indica la flecha en el recuadro. Las barras verticales inferiores indican las posiciones de las reflexiones correspondientes a las fases YbNi_2 e Yb_2O_3 .

Opuesto a lo que se observó con los sistemas con Y y Pr, los resultados de los refinamientos Rietveld, nos determinan un incremento del parámetro de red a conforme la cantidad de Cu se incrementa en las muestras. Lo anterior concuerda con lo esperado, debido a que el radio covalente del Cu (1.17 \AA) es mayor al del Ni (1.15 \AA). La figura 5.29 muestra dicho comportamiento en forma gráfica. La variación del parámetro de red en función de la cantidad

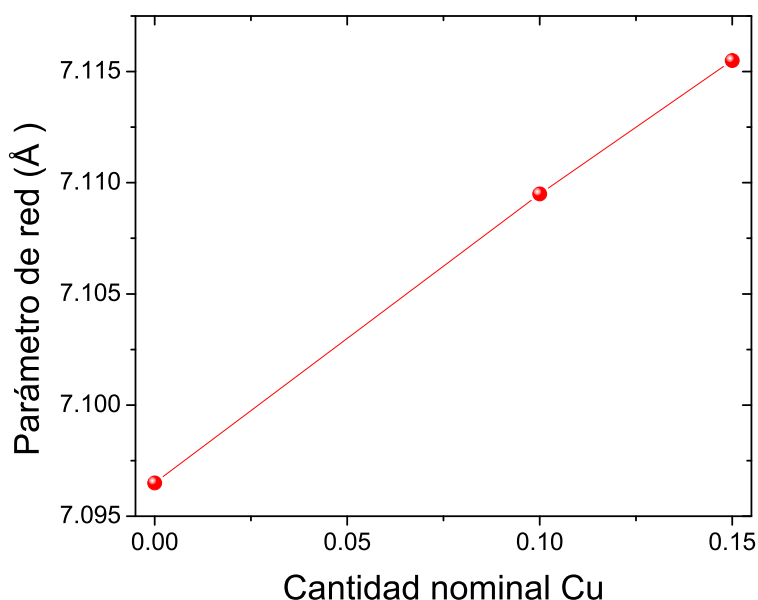


Figura 5.29: Parámetro de red a , como función de la cantidad nominal de Cu.

nominal de Cu se puede considerar nuevamente lineal, sugiriendo la ley de Vegard [83]. Las gráficas de los refinamientos correspondientes se encuentran en el apéndice. Los parámetros de red, el porcentaje de las fases presentes y los parámetros que sirven como criterio de ajuste obtenidos para cada uno de los refinamientos, son reportados en las tablas 5.11 y 5.12 respectivamente. Bajo el criterio de Young [9], los refinamientos se consideran satisfactorios.

El factor de ocupación para los átomos de Yb, f_{Yb} , reportado en la tabla 5.11 permiten sugerir al igual que en los sistemas con Y y Pr, la existencia de vacancias en las posiciones del Yb.

Tabla 5.11: Parámetro de red a , volumen de la celda V , factor de ocupación átomos de Yb f_{Yb} , factor de ocupación átomos de Ni f_{Ni} y % de las fases identificadas en las muestras del sistema $YbNi_{(2-x)}Cu_x$.

Muestra	a (Å)	V (Å ³)	f_{Yb}	f_{Ni}	YbNi ₂ (%)	Yb ₂ O ₃ (%)
YbNi ₂	7.0965±0.0003	357.38±0.05	0.98	1.00	98.3±0.2	1.7±0.2
YbNi _{1.90} Cu _{0.10}	7.1096±0.0002	359.35±0.03	0.98	0.96	98.5±0.2	1.5±0.3
YbNi _{1.85} Cu _{0.15}	7.1153±0.0002	360.23±0.03	0.99	0.91	98.2±0.4	1.8±0.4

Tabla 5.12: Residuo esperado R_{exp} , perfil de peso R_{wp} y la bondad del ajuste σ^2 para el sistema $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$.

Muestra	$R_{\text{exp}} \%$	$R_{\text{wp}} \%$	σ^2
YbNi_2	4.1	5.2	1.3
$\text{YbNi}_{1.90}\text{Cu}_{0.10}$	4.2	5.3	1.3
$\text{YbNi}_{1.85}\text{Cu}_{0.15}$	7.4	7.9	1.1

5.4.2. Mediciones magnéticas

La figura 5.30, muestran las mediciones de susceptibilidad magnética, χ y su inverso χ^{-1} , como función de la temperatura correspondientes a las muestras del sistema $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$, con $x=0.10$ y 0.15 . Un incremento en la susceptibilidad a baja temperatura asociado a una transición ferromagnética, es observada para ambas muestras.

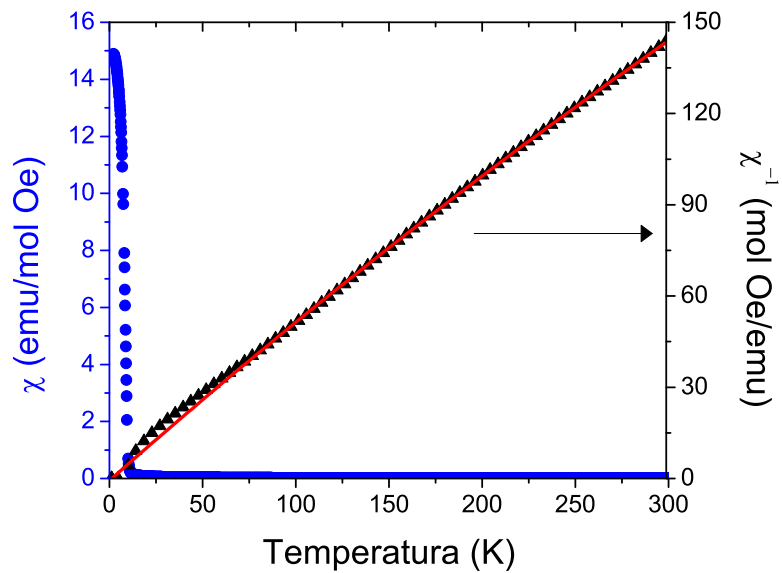
La figura 5.31(a) permite observar que la sustitución de Cu por Ni propicia un ligero incremento de la T_C . La determinación de la temperatura de Curie, T_C , siguiendo el método empleado anteriormente para los casos con Y y Pr, muestra un incremento de este parámetro desde un valor de 10.0 ± 0.3 K para $x=0.00$ hasta un valor de 11.4 ± 0.5 K para $x=0.15$. La figura 5.31(b) muestra en forma gráfica la tendencia de T_C como función de la cantidad nominal de Cu.

Para analizar la región paramagnética ($T > 150$ K), el ajuste de la ecuación de Curie-Weiss (ecuación 2.25) a los datos no fue del todo satisfactorio, ello nos llevo a considerar la existencia de una contribución independiente de la temperatura. Para ello se ajusto la ecuación de Curie-Weiss más un término independiente de la temperatura, χ_0 , es decir:

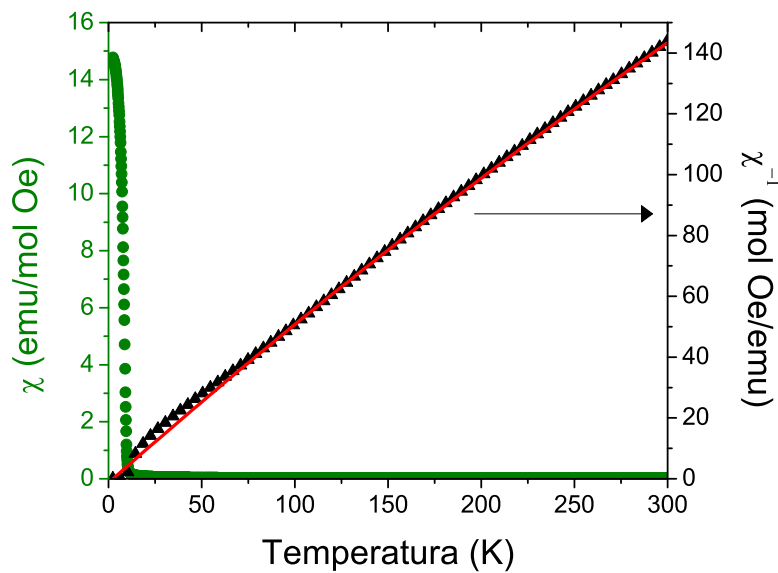
$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{(T - \theta_{\text{CW}})}, \quad (5.6)$$

donde χ_0 es una contribución tipo Pauli (independiente de T) a la susceptibilidad, logrando un buen resultado para ambas muestras. La adición de un término independiente de la



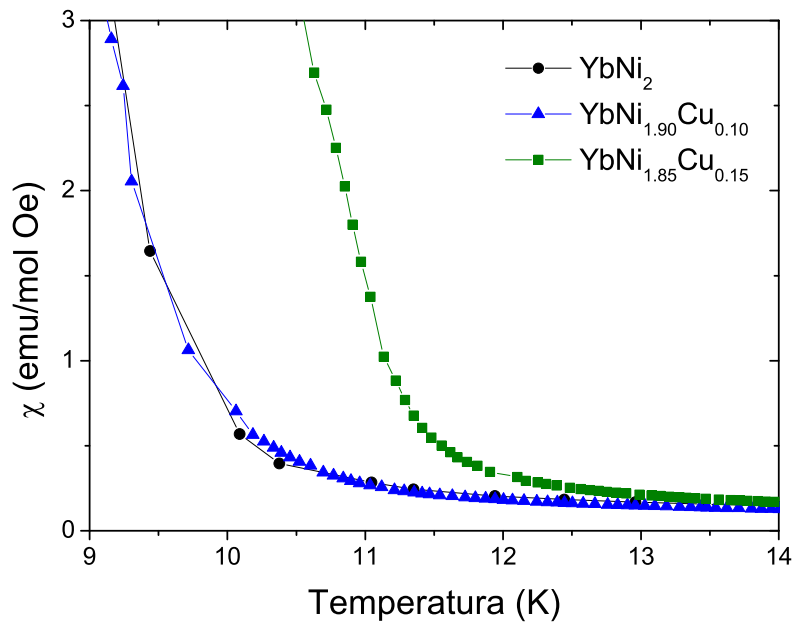


(a)

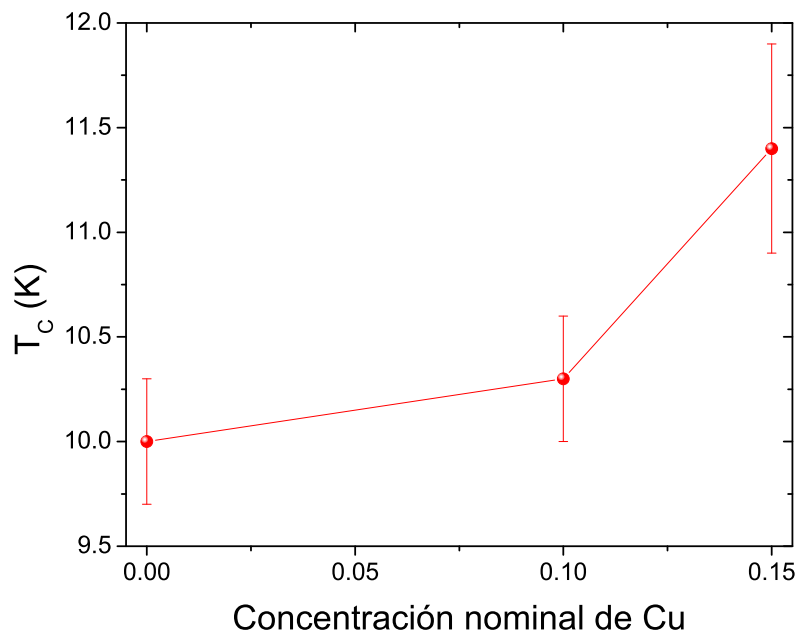


(b)

Figura 5.30: Susceptibilidad magnética $\chi = M/H$ (círculos) y el inverso de la susceptibilidad magnética χ^{-1} (triángulos), como función de la temperatura medida bajo un campo magnético de 200 Oe. Medidas correspondientes al sistema $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$ con (a) $x=0.10$ y (b) $x=0.15$. La línea continua representa un ajuste lineal de los datos de χ^{-1} en una región desde 150 K hasta temperatura ambiente.



(a)



(b)

Figura 5.31: (a) Susceptibilidad magnética χ como función de la temperatura, correspondientes a las muestras del sistema $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$ con $x=0.00$, 0.10 y 0.15 . Se observa una disminución en la T_C a medida que se incrementa la cantidad nominal de Cu en las muestras. (b) Temperatura de Curie T_C , como función de la cantidad nominal de Cu. Los datos son obtenidos a partir de las mediciones de susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

Tabla 5.13: Temperatura de Curie T_C , contribución de Pauli χ_0 , temperatura de Curie-Weiss θ_{CW} , momento magnético efectivo μ_{eff} y temperatura de Kondo T_K para el sistema $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$.

Muestra	T_C (K)	χ_0 (emu/mol Oe)	θ_{CW} (K)	μ_{eff} (μ_B)	T_K (K)
YbNi_2	10.0 ± 0.3		7.86 ± 0.06	4.642 ± 0.006	3.93 ± 0.06
$\text{YbNi}_{1.90}\text{Cu}_{0.10}$	10.3 ± 0.3	0.000763 ± 0.000005	2.5 ± 0.1	3.8325 ± 0.0007	1.3 ± 0.1
$\text{YbNi}_{1.85}\text{Cu}_{0.15}$	11.4 ± 0.5	0.000757 ± 0.000005	2.4 ± 0.1	3.8356 ± 0.0007	1.2 ± 0.1

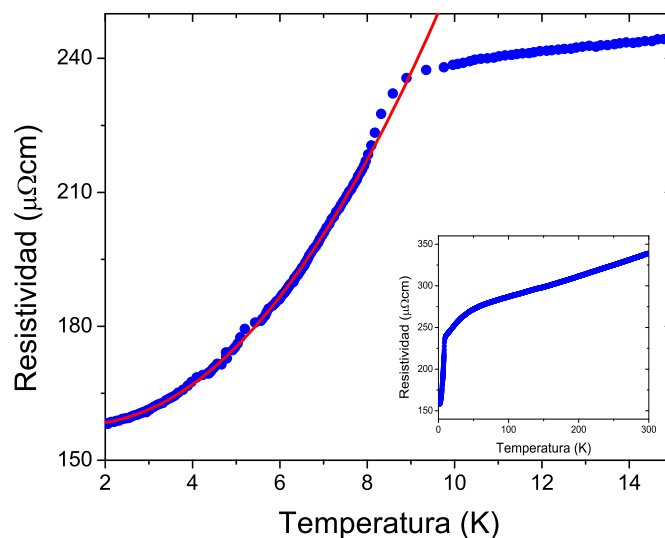
temperatura puede sugerir un efecto del CEF sobre los electrones de conducción. Otra vertiente que se puede sugerir es el incremento de la densidad de estados por parte de electrones d , a consecuencia de la sustitución de Ni por Cu. El ajuste lineal, extrapolado a $T=0$ K, empleando la ecuación 5.6 es representado como una línea continua en las figuras 5.31(a) y 5.31(b). Haciendo uso nuevamente de la constante de Curie, C , obtenida en el ajuste lineal, se estimo el momento magnético efectivo (μ_{eff}) para cada una de las muestras a partir de la ecuación 2.24. De igual manera que para los sistemas con Y y Pr, la estimación de T_K a partir de las mediciones magnéticas (tabla 5.13) puede ser considerada congruente con lo observado en las mediciones de resistividad eléctrica como función de la temperatura. La tabla 5.13 reporta los parámetros obtenidos para cada una de las muestras, a partir de las mediciones de $\chi(T)$.

5.4.3. Mediciones de resistividad eléctrica

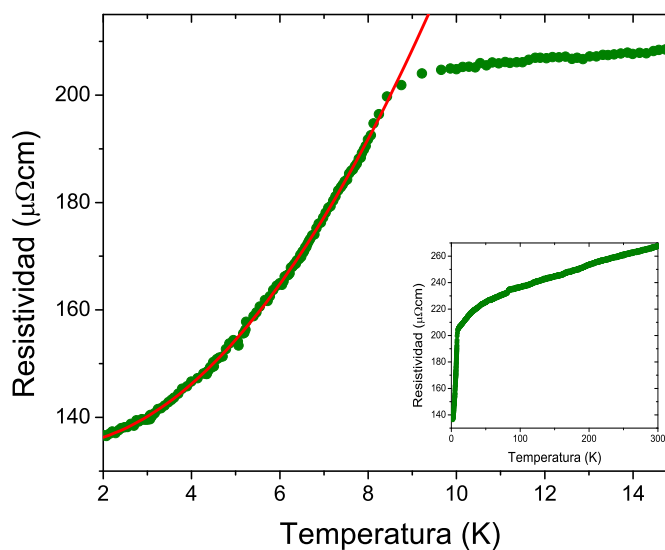
La figura 5.32, muestra la resistividad eléctrica en función de la temperatura correspondiente a las muestras $\text{YbNi}_{1.90}\text{Cu}_{0.10}$ e $\text{YbNi}_{1.85}\text{Cu}_{0.15}$. Un comportamiento de tipo metálico se observa en ambas muestras, se obtiene un RRR de 2.1 para $x=0.10$ y de 1.9 para $x=0.15$. La existencia de defectos en las muestras es factible dado los valores encontrados de RRR .

Para el análisis de la región de bajas temperaturas de las muestras con Cu, se consideró la existencia de una brecha energética tomando en cuenta que la mayor contribución a la resistividad a bajas temperaturas, viene dada por la interacción electrón-magnón, por lo tanto se empleó la ecuación 5.1 para modelar los datos a baja temperatura. Las líneas continuas en





(a)



(b)

Figura 5.32: (a) Resistividad eléctrica como función de la temperatura correspondiente a la muestra $\text{YbNi}_{1.90}\text{Cu}_{0.10}$ en un intervalo de temperatura $2 < T < 14$ K. La línea sólida representa el mejor ajuste empleando la ecuación 5.1. El recuadro muestra la resistividad en un intervalo de 2-300 K. (b) Resistividad eléctrica como función de la temperatura correspondiente a la muestra $\text{YbNi}_{1.85}\text{Cu}_{0.15}$ en un intervalo de temperatura $2 < T < 14$ K. La línea sólida representa el mejor ajuste empleando la ecuación 5.1. El recuadro muestra la resistividad en un intervalo de 2-300 K.

las figuras 5.32(a) y 5.32(b) representan el mejor ajuste con dicha ecuación, los parámetros obtenidos para $x=0.10$ son $\rho_0 = 157.3 \pm 0.2 \mu\Omega\text{-cm}$, $A = 0.675 \pm 0.009$ y $\Delta = 4.9 \pm 0.2$ K, mientras que para $x=0.15$ son $\rho_0 = 135.1 \pm 0.4 \mu\Omega\text{-cm}$, $A = 0.54 \pm 0.04$ y $\Delta = 3.6 \pm 0.6$ K.

La estimación de la T_K (ver tabla 5.13), es congruente con lo observado experimentalmente en las mediciones de resistividad eléctrica, tal y como se observó en los casos de los sistemas con Y y Pr.

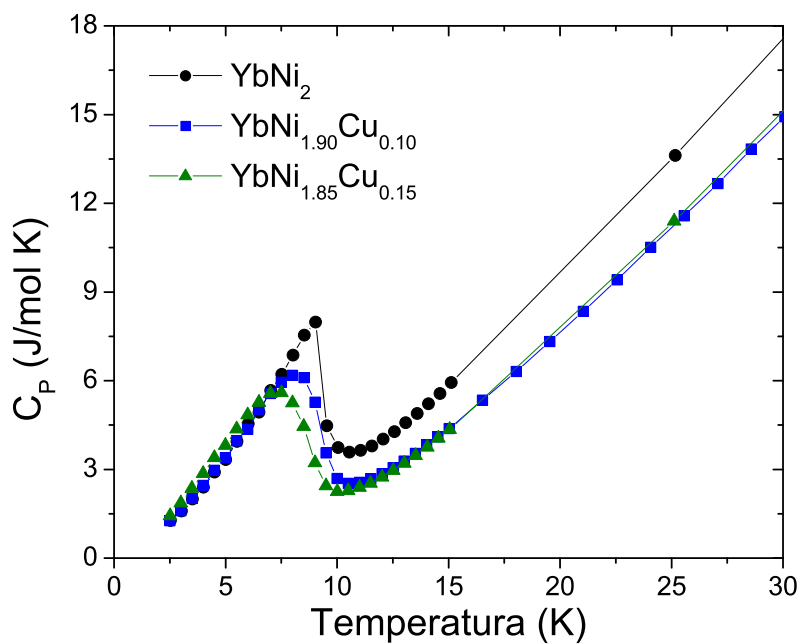
5.4.4. Mediciones de calor específico

Los resultados de las mediciones de C_P en función de la temperatura, son mostrados en la figura 5.33(a), donde se presentan las curvas de C_P como función de la temperatura para las muestras del sistema $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$ con $x=0.10$ y 0.15 . De igual forma que en los casos anteriores, en ambas gráficas se puede observar la transición ferromagnética como un incremento abrupto en el calor específico.

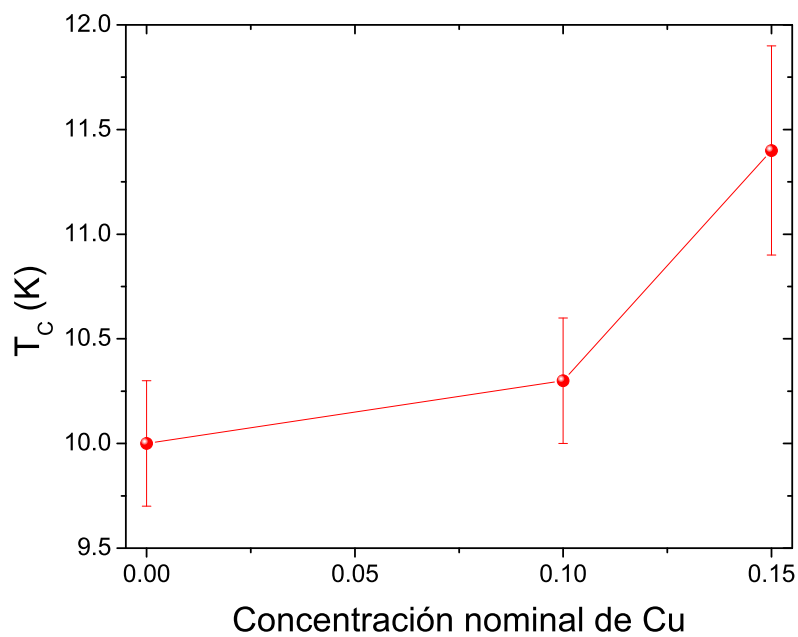
La determinación de la T_C , siguiendo el procedimiento descrito anteriormente, da como resultado un ligero incremento de dicho parámetro a medida que la concentración nominal de Cu se incrementa en las muestras, partiendo de un valor de 9.8 ± 0.3 K para $x=0.00$, 10.0 ± 0.1 K para $x=0.10$ hasta un valor de 10.5 ± 0.4 K para $x=0.15$. La figura 5.33(b) muestra en forma gráfica el comportamiento de la T_C en función de la cantidad nominal de Cu. Los valores de T_C obtenidos coinciden, dentro del margen de error, con aquellos obtenidos en las mediciones de propiedades magnéticas.

En la figura 5.34, se presentan las gráficas de los ajustes a alta temperatura considerando que $C_P(T) = \gamma_{AT}T + \beta_{AT}T^3 + C_{CEF}$, en un intervalo de $12 < T < 30$ K. El mejor ajuste de los datos para $x=0.10$ fue obtenido con un valor de $\gamma_{AT} = 163 \pm 5$ mJ/mol K², $\beta_{AT} = 0.159 \pm 0.006$ mJ/mol K⁴, $\kappa_1 = 77 \pm 1$ K y $\kappa_2 = 127 \pm 2$ K. Mientras que para $x=0.15$ el mejor ajuste a los datos se obtiene con $\gamma_{AT} = 155 \pm 2$ mJ/mol K², $\beta_{AT} = 0.159 \pm 0.02$ mJ/mol K⁴, $\kappa_1 = 77.7 \pm 0.7$ K y $\kappa_2 = 116.9 \pm 0.5$ K. Las temperaturas de Debye correspondientes a





(a)



(b)

Figura 5.33: (a) Calor específico C_P como función de la temperatura, correspondientes a las muestras del sistema $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$ con $x=0.00, 0.10$ y 0.15 . Se puede observar que la sustitución de Ni por Cu propicia un incremento en la T_C . (b) Temperatura de Curie T_C , como función de la cantidad nominal de Cu. Los datos son obtenidos a partir de las mediciones de calor específico en función de la temperatura.

$x=0.10$ y 0.15 son $\Theta_D = 332.2 \pm 0.2$ K y $\Theta_D = 332.24 \pm 0.08$ K, respectivamente.

Del análisis a temperaturas menores que T_C , se obtiene que para $x=0.10$ $\gamma_{BT} = 435$ mJ/mol K, mientras que para la muestra de $x=0.15$ se obtiene que $\gamma_{BT} = 458$ mJ/mol K. Lo cual indica que para ambas concentraciones de Cu, se conserva la cualidad de fermión pesado.

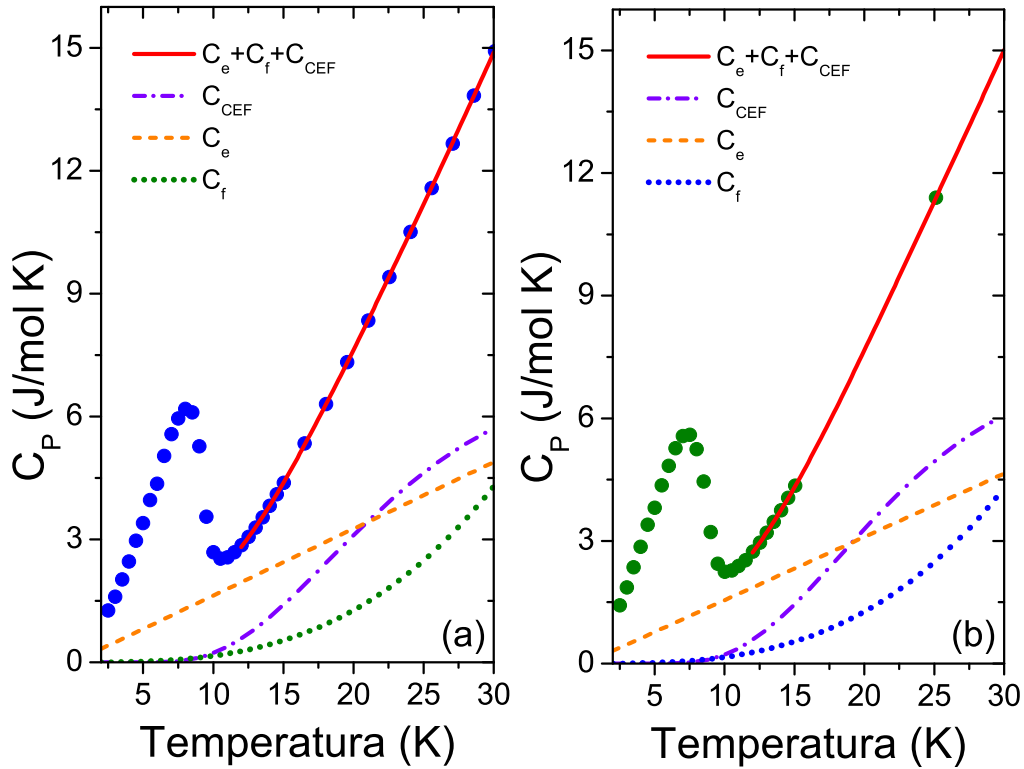
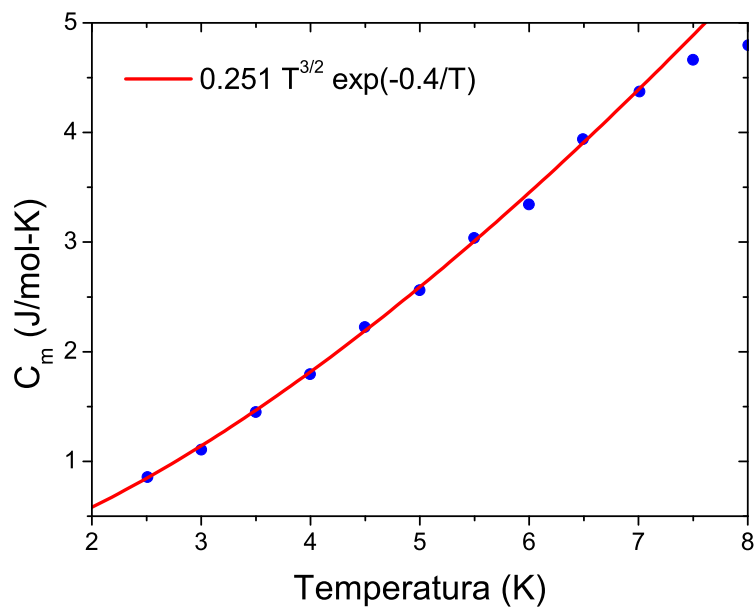


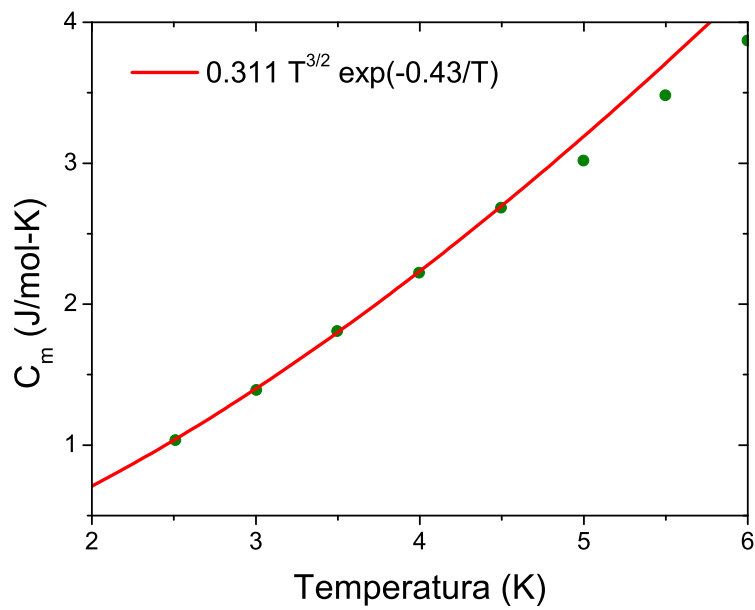
Figura 5.34: C_P como función de la temperatura correspondientes al sistema $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$ con (a) $x=0.10$ y (b) $x=0.15$. La línea sólida representa el mejor ajuste de la expresión $C_P(T) = C_e + C_f + C_{\text{CEF}}$ a los datos experimentales en la región paramagnética ($12 < T < 30$ K).

Lo anterior se confirma al estimar los valores de m^* mediante la ecuación 2.52, utilizando para ello los valores de γ_{AT} y $\gamma_0 = 0.64$ mJ/mol K² de la Ag. Con ello los valores obtenidos son de $m^* = (255 \pm 5)m_e$ y $m^* = (389 \pm 5)m_e$, para $x=0.10$ y $x=0.15$ respectivamente.

Una vez restadas las contribuciones fonónica y electrónica al C_P , al igual que en casos anteriores, se procedió a analizar la contribución magnética C_m considerando la existencia

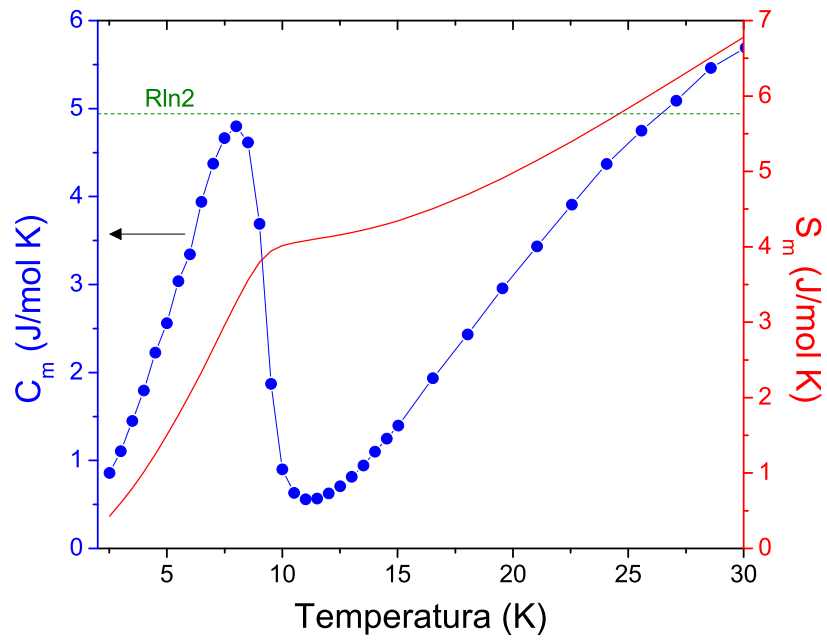


(a)

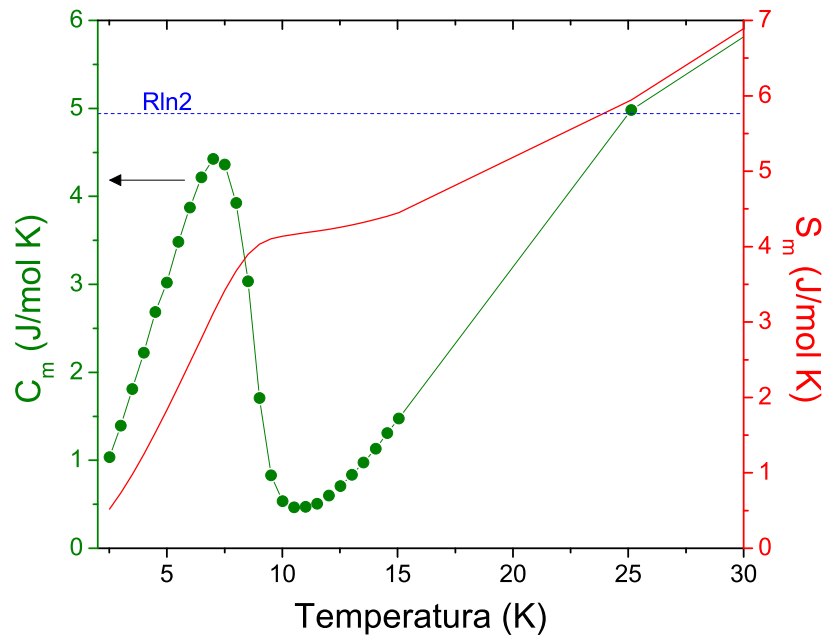


(b)

Figura 5.35: (a) C_m como función de la temperatura correspondiente a la muestra de $\text{YbNi}_{1.90}\text{Cu}_{0.10}$. La línea sólida representa el ajuste a la expresión 5.4. (b) C_m como función de la temperatura correspondiente a la muestra de $\text{YbNi}_{1.85}\text{Cu}_{0.15}$. La línea sólida representa el ajuste a la expresión 5.4.



(a)



(b)

Figura 5.36: C_m y S_m como función de la temperatura correspondientes a las muestras de $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$ con (a) $x=0.10$ y (b) $x=0.15$. En C_m puede apreciarse un máximo asociado a la transición ferromagnética.

Tabla 5.14: Parámetros del estado paramagnético y ferromagnético a partir del calor específico para el sistema $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$; T_C (K), γ_{BT} (mJ/mol K²), γ_{AT} (mJ/mol K²), β_{AT} (mJ/mol K⁴), m^* (m_e), Θ_D (K) y Δ (K).

Muestra	T_C	γ_{BT}	γ_{AT}	β_{AT}	m^*	Θ_D	Δ
YbNi_2	9.8 ± 0.3	439 ± 5	249 ± 5	0.15 ± 0.04	389 ± 5	338.8 ± 0.2	1.3 ± 0.1
$\text{YbNi}_{1.90}\text{Cu}_{0.10}$	10.0 ± 0.1	436 ± 5	163 ± 5	0.159 ± 0.006	255 ± 5	332.2 ± 0.2	0.4 ± 0.1
$\text{YbNi}_{1.85}\text{Cu}_{0.15}$	10.5 ± 0.4	458 ± 5	249 ± 5	0.14 ± 0.06	389 ± 5	332.24 ± 0.02	0.43 ± 0.05

de una brecha energética Δ , el ajuste de la ecuación 5.4 a los datos son mostrados en las figuras 5.35(a) y 5.35(b). El valor de la brecha obtenido fue de $\Delta = 0.4 \pm 0.1$ K para $x=0.10$ y de $\Delta = 0.43 \pm 0.05$ K, valores menores al encontrado para el YbNi_2 . La disminución de la brecha energética, Δ , nos indica una reducción de la separación del desdoblamiento del orbital.

Al obtenerse la contribución magnética al calor específico, se puede calcular la entropía magnética, S_m , asociada a ella a través de la ecuación 5.3 en un intervalo de temperatura $2 < T < 30$ K. Las figuras 5.36(a) y 5.36(b), muestran las entropías magnéticas obtenidas para las muestras con Cu. Al situarse en la temperatura de la transición magnética los valores correspondientes de S_m , son de alrededor 0.6 veces el valor de $R \ln 2$. Nuevamente se observa que para ambas concentraciones de Cu, la S_m se incrementa por arriba de la temperatura de ordenamiento ferromagnético, dicho incremento puede asociarse a una contribución debida al CEF. Lo anterior coincide con la desviación de un comportamiento lineal observado en las gráficas de $\chi^{-1}(T)$ (figura 5.30).

La tabla 5.14 presenta un resumen de los parámetros obtenidos, para cada una de las muestras del sistema $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$, a partir de las mediciones de calor específico como función de la temperatura.

Discusión de resultados

El análisis de los estudios de difracción de rayos-X nos permite corroborar que para los sistemas $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$, $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$ e $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$, la substitución de Yb por Y y Pr, así como de Ni por Cu, tiene un efecto esperado respecto al tamaño de átomo, es decir, en los dos primeros casos la inserción de un átomo más pequeño (Y y Pr) lleva a tener un efecto de presión química negativa (contracción de la estructura cristalina), mientras que la inserción de un átomo más grande (Cu) lleva a tener un efecto de presión química positiva (expansión de la estructura cristalina).

Las mediciones de susceptibilidad magnética como función de la temperatura permiten confirmar un ordenamiento ferromagnético en el ybNi_2 , así como en los sistemas estudiados, ello precedido por un comportamiento paramagnético. La correlación entre el efecto estructural y la temperatura de transición T_C en los sistemas estudiados surge al analizar la dependencia de la interacción RKKY con la distancia entre los átomos de Yb. La distancia entre los átomos de Yb es proporcional al parámetro de red a , $d_{\text{Yb-Yb}} = a\sqrt{3}/4$ [93], de manera que para los sistemas $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$ e $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$, las distancias entre átomos de Yb se reducen con la inserción de Y y Pr en lugar del Yb. Para el caso del sistema $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$, las distancias se ven incrementadas con la inserción del Cu. La fortaleza de la interacción RKKY depende de $d_{\text{Yb-Yb}}$. De la figura 2.5 tenemos que para el caso ferromagnético una

reducción en r lleva a una reducción de J_{RKKY} y con ello de T_C , y viceversa. Con lo anterior y de acuerdo a la ecuación 3.1, la reducción de a en los sistemas $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$ e $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$ concuerda con la reducción de T_C , mientras que el incremento de a en el sistema $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$ concuerda con el incremento de la T_C .

Para el caso del sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$, la estimación de una θ_{CW} negativa, se entiende en base a trabajos reportados, como un resultado de la presencia del efecto Kondo y el CEF, teniendo en cuenta que aún es un tema que sigue sin tener una explicación totalmente satisfactoria.

Los valores encontrados de μ_{eff} para el YbNi_2 y los sistemas $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$, $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$ e $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$, permiten determinar un magnetismo localizado asociado a los iones Yb^{3+} . La reducción en algunos casos de este parámetro puede deberse al desorden ocasionado por las substituciones.

Respecto a las mediciones de resistividad eléctrica se puede decir que para el YbNi_2 , así como para el sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$ con $x=0.10$ y el sistema $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$ con $x=0.10$ y 0.15 , la dispersión a bajas temperaturas es generada por la interacción electrón-magnón. Por otra parte, para el sistema $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$ con $x=0.10$ y 0.15 e $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$ con $x=0.15$, el comportamiento lineal de la resistividad en función de la temperatura es propiciado por el desorden químico, dado que los resultados de $\chi(T)$ y C_P muestran un comportamiento que indica la existencia de magnones a baja temperatura. Lo anterior no permite adjudicar el comportamiento lineal de la resistividad a un comportamiento NFL. El efecto Kondo, se ha propuesto como un causante del desorden en sistemas HF con evidencia de un comportamiento lineal en la resistividad como función de la temperatura [84, 94].

A partir de las mediciones de $C_P(T)$, la estimación de γ_{AT} permite saber que la cualidad de fermión pesado se mantiene para todos los sistemas estudiados. Lo anterior se confirma mediante la estimación de la masa efectiva, m^* , ya que los valores obtenidos confirman una masa efectiva del orden 10^2 veces la m_e . El incremento en la S_m por arriba de la T_C , tanto

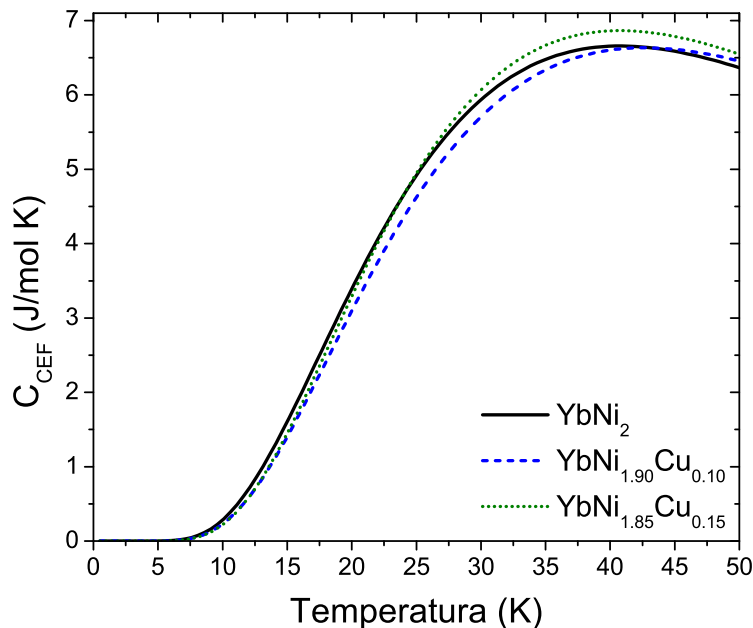


Figura 6.1: Contribuciones del CEF al calor específico correspondientes al sistema $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$. Se observa que para $x = 0.15$ la contribución del CEF se incrementa respecto a la muestra del YbNi_2 . Dicho incremento puede asociarse con el correspondiente de la T_C .

para el YbNi_2 como para los sistemas $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$, $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$ e $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$, debe de asociarse a una contribución del CEF, permitiendo reforzar la idea planteada a partir de las medidas de susceptibilidad magnética, en donde el inverso de la susceptibilidad presenta una notoria desviación del comportamiento lineal debido a la presencia del CEF.

El cálculo de la entropía magnética, S_m , nos permite observar en forma gráfica que la transición del estado paramagnético al estado ferromagnético es continua y suave en todas las muestras, evidencia de una ausencia de calor latente, lo cual es un factor característico de una transición de fase de segundo orden.

La contribución de CEF al calor específico en el sistema $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$, muestra un incremento para la concentración $x = 0.15$ respecto a la muestra de YbNi_2 tal y como se observa en la figura 6.1. Se ha observado que cambios en la contribución del CEF pueden llegar a inducir o fortalecer un ordenamiento ferromagnético, tal es el caso del PrNi_5 en el que la substitución de Ni por Cu, en un intervalo de $0.9 < x < 2.6$, induce un ordenamiento fe-

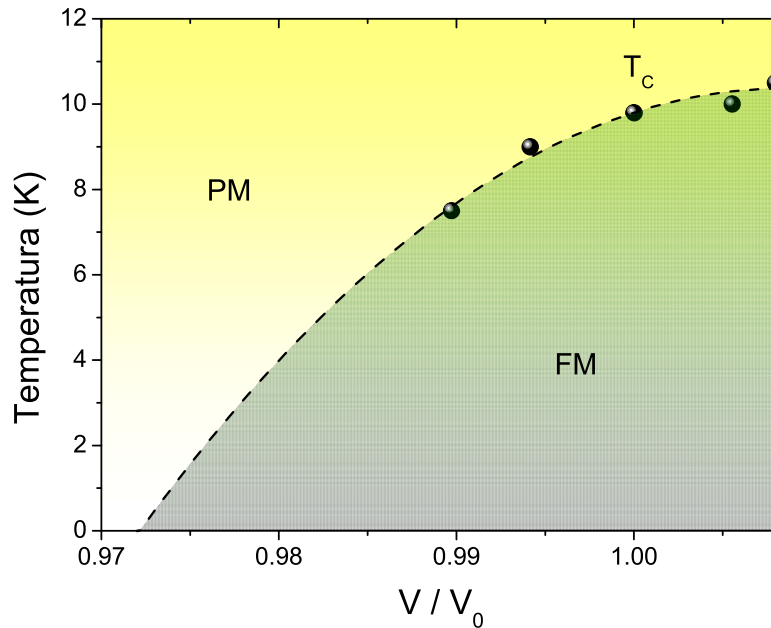


Figura 6.2: Diagrama de fases temperatura-volumen de la celda unitaria. V/V_0 es el volumen normalizado, donde V_0 es el volumen de celda unitaria del YbNi_2 y V el volumen de celda unitaria correspondiente a la muestra con concentración x de Cu e Y. La línea punteada representa una extrapolación de una posible tendencia de la temperatura de transición al disminuir la razón de volumen, lo cual puede tomarse como una evidencia de un QCP a $T = 0$ K.

romagnético con una $T_C < 3.6$ K al incrementar las interacciones Pr-Pr [95]. Lo anterior fortalece nuestros resultados, dado que en nuestro caso con la sustitución de Ni por Cu observamos un incremento de la T_C acompañado de un incremento de la contribución del CEF.

Los resultados obtenidos nos proporcionan información que puede utilizarse para construir tentativamente un diagrama de fases temperatura-volumen de la celda unitaria, empleando para ello los volúmenes obtenidos en los sistemas con Y y Cu, lo anterior pensando en el efecto de presión química que conlleva la sustitución de dichos elementos en los lugares de Yb y Ni, respectivamente. Note que tanto el Y como el Cu, se considera que no portan momento magnético. La figura 6.2, muestra el diagrama de fases propuesto considerando el volumen normalizado, V/V_0 , donde V_0 es el volumen de celda unitaria para el YbNi_2 y V corresponde al volumen de celda unitaria obtenido para cada una de las muestras con Y y Cu. A partir

de dicho diagrama, una extrapolación estimada de la tendencia de los datos (línea punteada) nos permite suponer la presencia de un QCP a $T = 0$ K.



Conclusiones

La caracterización estructural, magnética, eléctrica y térmica en los sistemas $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$, $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$ e $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$, con $x=0.00, 0.10$ y 0.15 permitió estudiar el efecto de la sustitución de Yb por Y y Pr, así como de Ni por Cu sobre las propiedades electrónicas y magnéticas en el fermión pesado YbNi_2 . De acuerdo a los resultados anteriormente discutidos, se puede concluir lo siguiente:

- ✓ La sustitución de Yb por Y y Pr en los sistemas $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$ e $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$, propicia una reducción del parámetro de red a , conforme la cantidad de Y y Pr se incrementa en los sistemas. Por otra parte la sustitución de Ni por Cu en el sistema $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$, propicia un incremento del parámetro de red a conforme la cantidad de Cu se incrementa en las muestras.
- ✓ La T_C decae conforme la cantidad nominal de Y y Pr se incrementa en los sistemas $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$ e $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$, mientras para el sistema $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$ la T_C muestra un incremento conforme la cantidad nominal de Cu se incrementa. Lo anterior se ve reflejado en las mediciones de susceptibilidad magnética y calor específico como función de la temperatura.
- ✓ Las variaciones de la T_C están relacionadas con las variaciones de la distancia entre

átomos de Yb, que a su vez están relacionadas con la intensidad de las interacciones RKKY, en congruencia con la proporcionalidad entre T_C y J_{RKKY} .

- ✓ De acuerdo al comportamiento de la T_C y el parámetro de red a , podemos concluir que el efecto de una presión positiva en la estructura cristalina, reflejada en la reducción de a , lleva a una reducción de la T_C . Mientras que el efecto de una presión negativa en la estructura cristalina, reflejada en el incremento de a , lleva a un incremento de la T_C .
- ✓ El momento magnético efectivo, μ_{eff} , determinado a partir de las medidas magnéticas sugiere un magnetismo localizado asociado a los iones Yb^{3+} en el YbNi_2 y los sistemas $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$, $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$ e $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$.
- ✓ La dependencia en la temperatura de la resistividad eléctrica ($\rho(T)$) en los sistemas $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$, $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$ e $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$, exhibe un comportamiento típico para un metal. Un pronunciado cambio en la pendiente de $\rho(T)$ en T_C , es indicativo de una considerable contribución magnética a la conductividad de las muestras estudiadas. Dicha contribución viene originada a partir de la disminución de la dispersión de los electrones de conducción a través de la interacción de intercambio entre los mismos electrones de conducción con los electrones localizados $4f$ del Yb.
- ✓ Las mediciones de resistividad eléctrica como función de la temperatura permiten inferir que para las muestras de YbNi_2 , $\text{Yb}_{1.90}\text{Y}_{0.10}\text{Ni}_2$, $\text{YbNi}_{1.90}\text{Cu}_{0.10}$ e $\text{YbNi}_{1.85}\text{Cu}_{0.15}$, el proceso de dispersión por debajo de la T_C proviene de la interacción electrón-magnon.
- ✓ La estimación de la masa efectiva, m^* , permite clasificar al YbNi_2 , así como a los sistemas $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$, $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$ e $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$, como fermiones pesados.
- ✓ La presencia de un CEF en el YbNi_2 , así como en los sistemas $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$ e $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$, por arriba de la T_C se confirma mediante las mediciones del calor específico como función de la temperatura, en específico al calcular la entropía magnética S_m .



-
- ✓ El incremento de la T_C en el sistema $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$ puede relacionarse con el incremento de la contribución del CEF, ello en base a resultados reportados.
 - ✓ La presencia de una brecha energética magnónica en las mediciones de $C_P(T)$ y $\rho(T)$ por debajo de T_C , indican que las propiedades magnéticas en el YbNi_2 y los sistemas $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{Ni}_2$, $\text{Yb}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ni}_2$ e $\text{YbNi}_{(2-x)}\text{Cu}_x$ son anisotrópicas.
 - ✓ En base a un diagrama de fases de temperatura-volumen de la celda unitaria, se vislumbra la presencia de un QCP a $T = 0$ K.

Se requiere de nuevos experimentos en el YbNi_2 , bajo la aplicación de campo magnético y/o una presión externa. Este tipo de experimentos, pueden dar información que permita un mayor entendimiento del comportamiento físico de este sistema y en general de los fermiones pesados ferromagnéticos.

Refinamientos Rietveld

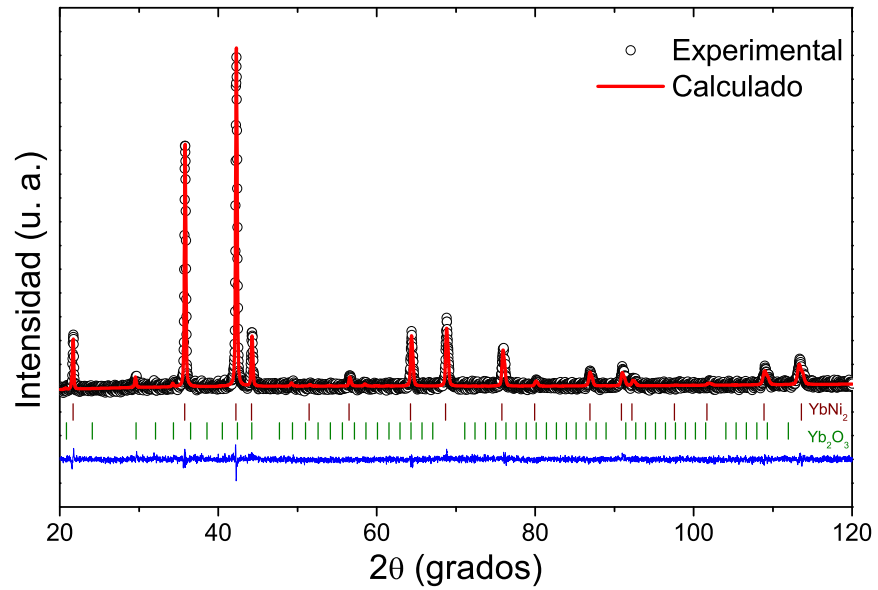


Figura A.1: Refinamiento Rietveld correspondiente a la muestra de $\text{Yb}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{Ni}_2$. Se muestra la diferencia entre el patrón experimental y el calculado (línea inferior azul).

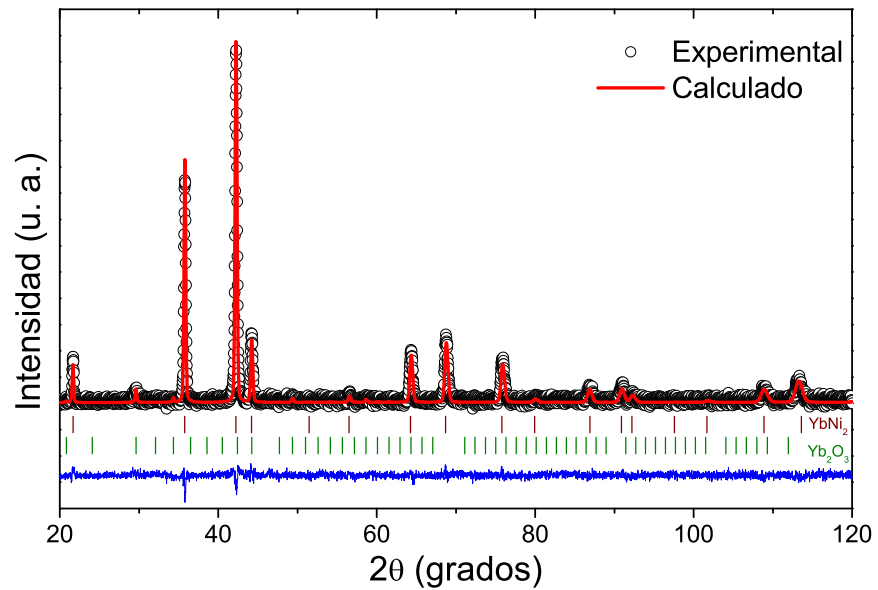


Figura A.2: Refinamiento Rietveld correspondiente a la muestra de $\text{Yb}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Ni}_2$. Se muestra la diferencia entre el patrón experimental y el calculado (línea inferior azul).

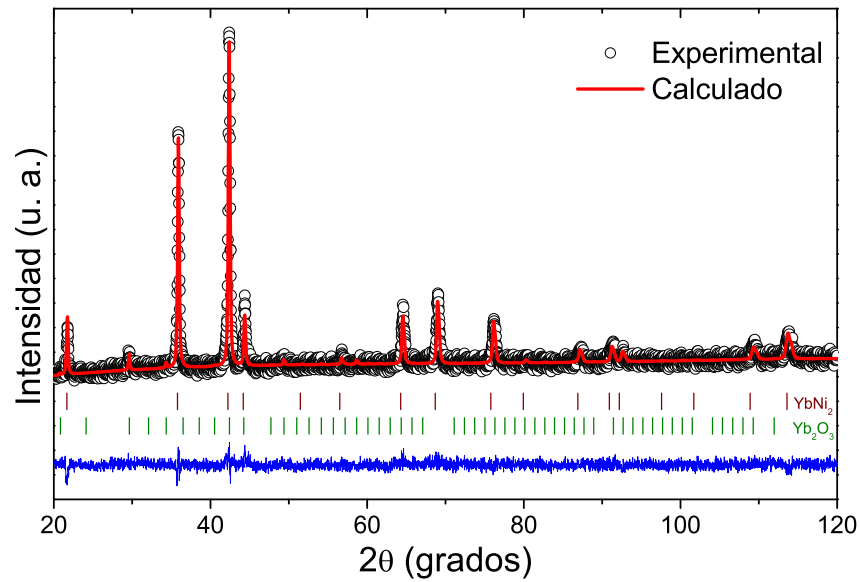


Figura A.3: Refinamiento Rietveld correspondiente a la muestra de $\text{Yb}_{0.90}\text{Pr}_{0.10}\text{Ni}_2$. Se muestra la diferencia entre el patrón experimental y el calculado (línea inferior azul).

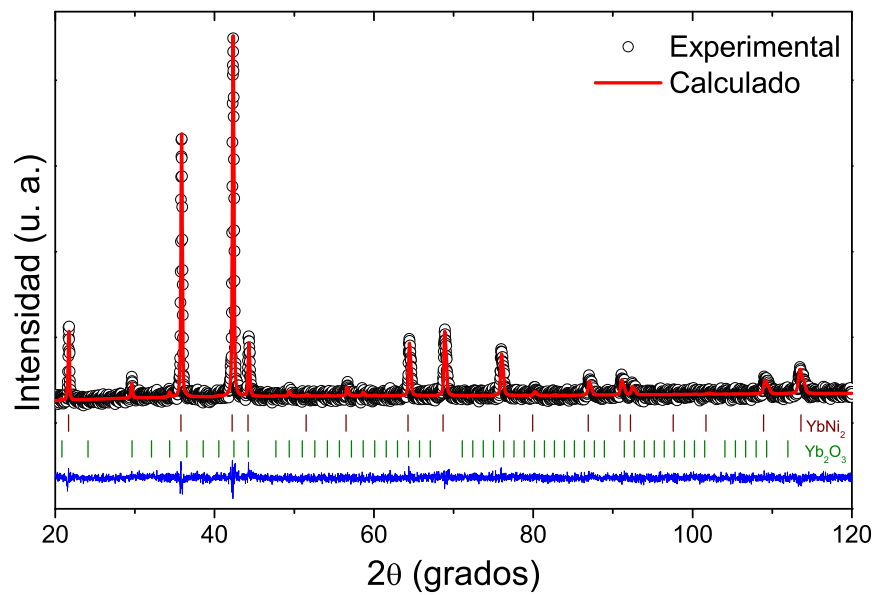


Figura A.4: Refinamiento Rietveld correspondiente a la muestra de $\text{Yb}_{0.85}\text{Pr}_{0.15}\text{Ni}_2$. Se muestra la diferencia entre el patrón experimental y el calculado (línea inferior azul).

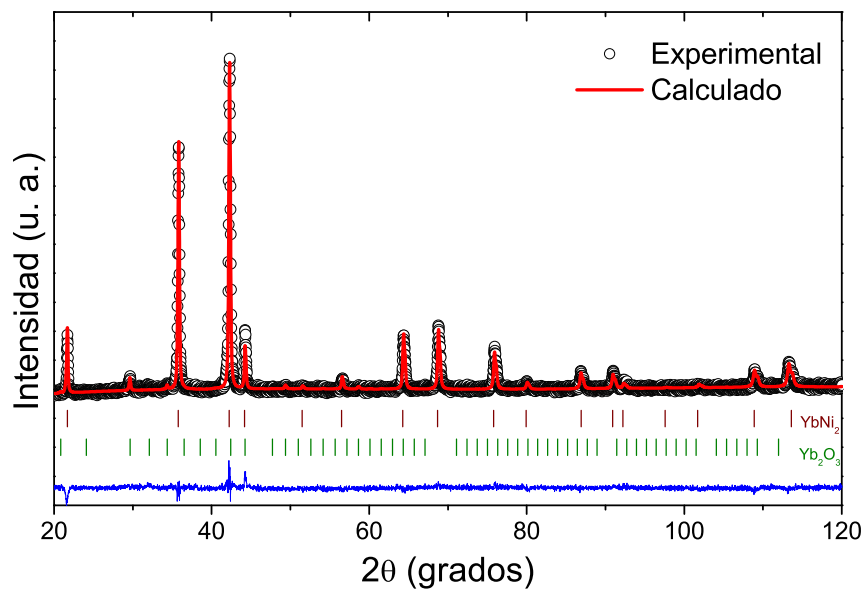


Figura A.5: Refinamiento Rietveld correspondiente a la muestra de $\text{YbNi}_{1.90}\text{Cu}_{0.10}$. Se muestra la diferencia entre el patrón experimental y el calculado (línea inferior azul).

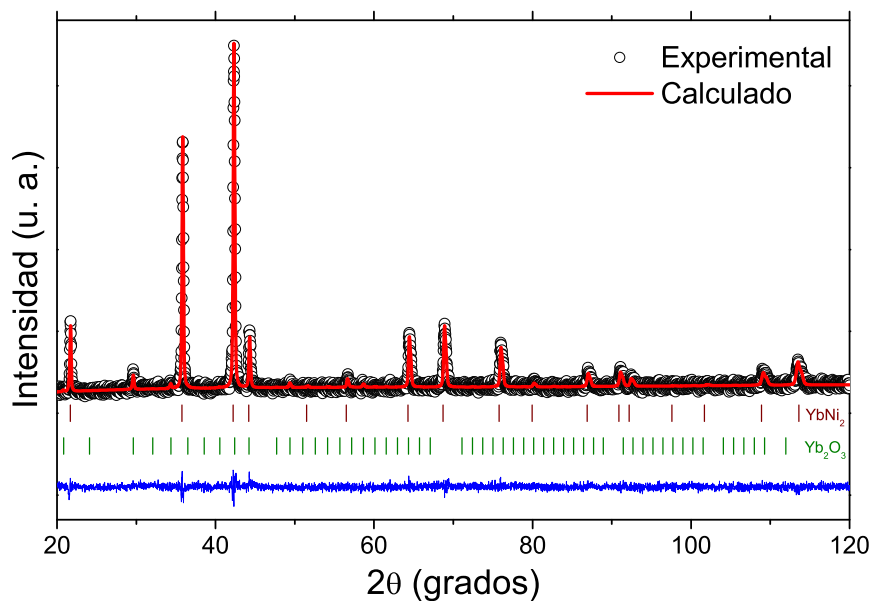


Figura A.6: Refinamiento Rietveld correspondiente a la muestra de $\text{YbNi}_{1.85}\text{Cu}_{0.15}$. Se muestra la diferencia entre el patrón experimental y el calculado (línea inferior azul).

Apéndices **B**

Artículo de investigación



Magnetic and Magnetoresistive Behavior of the Ferromagnetic Heavy Fermion YbNi₂

O. Olicón¹ · R. Escamilla¹ · A. Conde-Gallardo² · F. Morales¹

Received: 20 June 2018 / Accepted: 22 June 2018 / Published online: 30 June 2018
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018

Abstract

We present a study on the magnetic susceptibility $\chi(T)$ and electrical resistance, as a function of temperature and magnetic field $R(T, H)$, of the ferromagnetic heavy fermion YbNi₂. The X-ray diffraction analysis shows that the synthesized polycrystalline samples crystallizes in the cubic Laves phase structure C15, with a spatial group $Fd\bar{3}m$. The magnetic measurements indicate a ferromagnetic behavior with transition temperature at 9 K. The electrical resistance is metallic-like at high temperatures and no signature of Kondo effect was observed. In the ferromagnetic state, the electrical resistance can be justified by electron-magnon scattering considering the existence of an energy gap in the magnonic spectrum. The energy gap was determined for various applied magnetic fields. Magnetoresistance as a function of applied magnetic field, subtracted from the $R(T, H)$ curves at several temperatures, is negative from 2 K until about 40 K for all applied magnetic fields. The negative magnetoresistance originates from the suppression of magnetic disorder by the magnetic field.

Keywords Heavy fermion · YbNi₂ alloy · Ferromagnetism · Magnetoresistance

1 Introduction

The Yb- and Ce-based alloys and compounds have been a subject of interest due to its physical properties like heavy fermion behavior, mixed valence state, and Kondo lattice behavior [1–5]. These properties are associated to the hybridization between conduction-electron band and f -electron band. The interaction is mediated via the polarization of the conduction electrons, which is known as RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) interaction [6, 7]. In the last years, the study of quantum criticality in heavy fermion (HF) systems has constituted a subject of interest in the condensed matter physics, due to the phenomena related to magnetic critical points at low temperatures,

where quantum fluctuations compete with classical thermal fluctuations [8, 9]. Examples of such phenomena are unconventional superconductivity and non-Fermi liquid (NFL) behavior. Usually, the search for the existence of a quantum critical point (QCP) is through the modification of the system using a non-thermal parameter, such as pressure, magnetic field, or chemical doping.

The ferromagnetic (FM) order in HF systems is rare compared with the antiferromagnetic (AFM) order or superconductivity. In the Laves phases, the RNi₂ alloys, where R is a rare-earth element, the magnetic properties are associated to the rare-earth element. It was proposed that in these alloys the d -shell of Ni atoms is full, $3d^{10}$ configuration [10, 11]; consequently, Ni does not carry a magnetic moment and does not contribute to the magnetic properties. The exchange interactions responsible of magnetism must take place between the $4f$ electron magnetic moments of the rare-earth element mediated by the conduction electrons.

In particular, the YbNi₂ alloy has been classified as a heavy fermion because the Sommerfeld coefficient determined at low temperatures is $\gamma = 573$ mJ/mol K [12]. At low temperatures, YbNi₂ is ferromagnetic below a transition temperature $T_C = 10.5$ K [12]. Calculations of the electronic density of states show that the electrons of the conduction band are hybridized with the Yb

✉ O. Olicón
osc.olic@gmail.com

✉ F. Morales
fmleal@unam.mx

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 04510, México

² Departamento de Física, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, A.P. 14740, C.P. 07300, Ciudad de México, México



4*f*-electrons, and this hybridization confirms the heavy fermion character of YbNi₂ [13]. However, there is a lack of studies on the electronic transport properties. The present work studies the magnetic field effects on the electrical resistance of the YbNi₂ alloy. We found that in the ferromagnetic state, the temperature dependence of the electrical resistance is produced by the scattering of the conduction electrons by magnons. Furthermore, an energy gap in the magnonic spectrum was inferred.

2 Experimental Details

Polycrystalline samples of YbNi₂ were synthesized weight-ing stoichiometry quantities of high-purity Yb (99.9% Sigma-Aldrich) and Ni (99.99% Sigma-Aldrich) powders. An excess of Yb 10 wt.% was added to compensate the Yb loss because of its low melting point. The powders were mixed and pelletized into a plastic bag with Ar atmosphere. Afterward, the pellet was melted in high-purity Ar atmosphere in an arc furnace. The produced button was turned and remelted several times in order to obtain an homogeneous sample. The structural characterization was performed with the X-ray powder method using a Bruker diffractometer model D8 Advanced, with a Cu-K α radiation. The diffraction patterns were collected at room temperature and over a 2θ range of 20–120° with a step size 0.02°. The Rietveld refinement of the X-ray pattern was performed using the MAUD software [14]. DC-magnetization measurements were made in a SQUID-based magnetometer (Quantum Design, MPMS-5) in the temperature range of 2–300 K with an applied magnetic field of 200 Oe. Electrical resistance, as a function of temperature and magnetic field, was measured through the conventional AC four-probe method. For this purpose, the sample was connected using Cu wires glued with Ag paint. The measurements were performed in a Physical Property Measurement System (PPMS, Quantum Design) at temperatures ranging from 2 to 300 K and magnetic fields ranging from 0 up to 90 kOe. The magnetic field was applied perpendicular to the electrical current applied to the sample.

3 Results and Discussion

Figure 1 shows the powder X-ray diffraction pattern of YbNi₂. The analysis of these data indicates that the crystalline structure of the sample corresponds to YbNi₂ (JCPDS No. 03-065-5017); however, a faint trace of Yb₂O₃ (JCPDS No. 00-041-1106) is observed. This oxide is indicated by an asterisk in the diffraction pattern. The X-ray diffraction pattern was Rietveld-fitted using a space group $Fd\bar{3}m$ (No. 227), considering the presence of Yb₂O₃. The

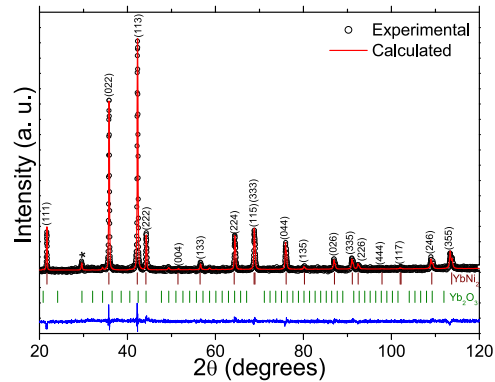


Fig. 1 X-ray diffraction pattern and Rietveld fitting of YbNi₂. The R -factors of refinement are $R_{wp} = 5.2$, $R_b = 3.9$, $R_{exp} = 4.1$, and $\sigma^2 = 1.2$. The vertical red bars indicate the Bragg reflections of YbNi₂. The continuous line at the bottom is the difference between the experimental data and the fit

value obtained for the lattice parameter $a = 7.0965(3)$ Å is in agreement with the values reported previously [12, 15, 16].

Figure 2 shows the temperature dependence of the magnetic susceptibility, $\chi(T)$, and the inverse magnetic susceptibility, $\chi^{-1}(T)$, measured in a magnetic field of 200 Oe. The magnetic susceptibility between 2 K and 300 K shows a fast increase at low temperatures, which characterize the ferromagnetic behavior. The inset in this figure shows the $\chi(T)$ and $d\chi/dT$ curves at low temperatures, here the ferromagnetic behavior is clearly

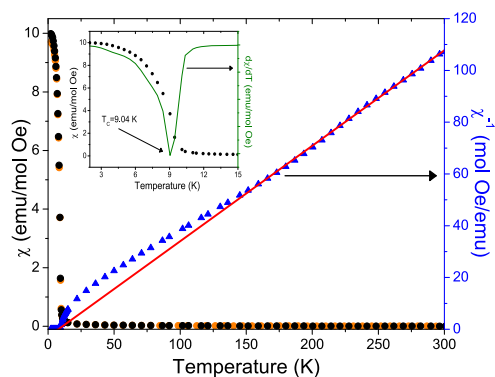


Fig. 2 Magnetic susceptibility $\chi = M/H$ (circles) and χ^{-1} (triangles), as a function of temperature measured under 200 Oe. The continuous line is a linear fit of $\chi^{-1}(T)$ data from 150 K to room temperature. The inset shows the determination of T_C like the minimum in $d\chi/dT$

noted and the minimum in $d\chi/dT$ is defined as the ferromagnetic transition temperature $T_C = 9$ K. This value is lower than $T_C = 10.5$ K earlier reported [12, 17]. In spite of the tiny amount of Yb_2O_3 in our sample, its influence on the magnetic properties of YbNi_2 was not considered, since it has an antiferromagnetic transition temperature at 2.1 K [18].

To analyze the paramagnetic state, $\chi^{-1}(T)$ is plotted in Fig. 2 (right scale). The continuous line is a linear fit of the data from 150 to 300 K. The linear behavior can be described by the Curie-Weiss law, $\chi(T) = C/(T - \theta_{CW})$, where C is the Curie constant and θ_{CW} is the Curie-Weiss temperature. The effective magnetic moment, μ_{eff} , can be determined from C . In the present case, the values of these parameters obtained from the fitting were $\theta_{CW} = 7.86$ K and $C = 2.71$ emu K/mol Oe which gives $\mu_{\text{eff}} = 4.65\mu_B$. This effective magnetic moment is near to the theoretical value, $\mu_{\text{eff}} = g_J[J(J + 1)]^{1/2} = 4.53\mu_B$, reported for the Yb^{3+} ion [19].

Rojas et al. [12] calculated the magnetic entropy of YbNi_2 based on specific heat measurements. The entropy saturates around 130 K, which is congruent with a full population of the crystalline electric field (CEF) effects. As observed in Fig. 2, there is a deviation of $\chi^{-1}(T)$ from the linear behavior, this deviation could be related to the CEF effect on the magnetization below 150 K.

The electrical resistance of YbNi_2 as a function of temperature in zero magnetic field is shown in the inset of Fig. 3. The curve displays a metallic-like behavior and shows a sharp decrease about the ferromagnetic transition at low temperatures. However, for temperatures between T_C and 15 K, the electrical resistance shows a T^2 dependence indicative of a Fermi liquid behavior. The onset of the sharp resistance decrease is about $T_{\text{on}} = 8$ K, and this value is near

to the θ_{CW} determined from the magnetic measurements. The absence of a logarithmic increase of $R(T)$, signature of a Kondo effect, is noteworthy, and this behavior suggests that the Kondo effect is weak and that the RKKY interaction dominates. The Kondo temperature has been reported as $T_K = 27$ K, determined from the jump of the specific heat at the ferromagnetic transition [12]. Taking the approximation $|\theta_{CW}| = 2T_K$ [20, 21], we obtain $T_K = 3.93$ K. This T_K value is lower than reported, but congruent to the Kondo signature fault in $R(T)$.

The residual resistance ratio (RRR) is defined by the relation $\text{RRR} = R(300\text{ K})/R(2\text{ K})$, and this ratio provides qualitative information about the electron scattering by structural defects. When YbNi_2 was obtained, $\text{RRR} = 2.7$, which indicates that our samples have defects, which probably included Yb vacancies because of the low melting point of Yb. The RRR value is similar to the already observed values in other RNi_2 alloys [22, 23].

The main panel of Fig. 3 shows the $R(T)$ curves measured under different applied magnetic fields. Above 40 K, the curves are similar to the one measured at zero magnetic field. The changes occur at low temperature, and the electrical resistance decreases as the magnetic field increases. At first sight, the application of a magnetic field smooth out the magnetic transition and moves up in temperature as the magnetic field is increased; this behavior is characteristic of a ferromagnetic ordering. The reduction of $R(T)$ with magnetic field suggests a negative magnetoresistance (MR), as expected for a ferromagnetically ordered system. Qualitatively, it is observed that the MR magnitude increases as the temperature increases from 2 K, and it reaches a maximum and goes to zero as the temperature increases. A negative MR indicates that the magnetic fluctuation decreases as the magnetic field increases [24].

To analyze the electrical resistance of YbNi_2 below the ferromagnetic transition temperature, we assume that the main scattering process is electron-magnon. With this assumption, we use the Andersen and Smith model [25]. According to this model, the magnetic resistance (R_{mag}) can be describe by the following:

$$R_{\text{mag}} = AT\Delta e^{(-\Delta/T)} \left[1 + 2\frac{T}{\Delta} + \frac{1}{2}e^{(-\Delta/T)} + \dots \right], \quad (1)$$

where Δ is an energy gap in the magnonic density of states and A is a constant dependent on the material [25]. In the case of $\Delta = 0$, we deal with an isotropic ferromagnet and then $R_{\text{mag}} \propto T^2$. However, fitting the experimental data to a T^2 dependence the results were not acceptable. Taking in account (1), just with the first term, and considering the residual resistance, the data fit is good. Then, the electrical resistance is given by the following:

$$R(T) = R_0 + AT\Delta e^{(-\Delta/T)}, \quad (2)$$

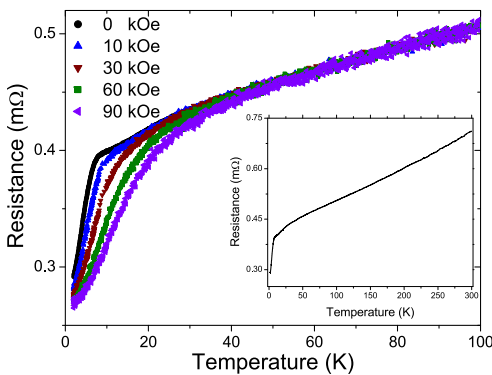


Fig. 3 Electrical resistance as a function of temperature and applied magnetic field, measured between 2 and 100 K. The inset shows the electrical resistance, without applied magnetic field, at temperatures between 2 and 300 K



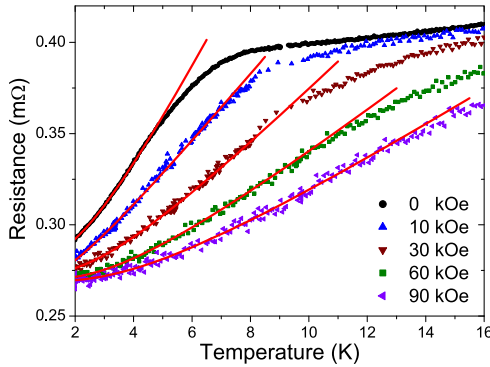


Fig. 4 Electrical resistance of YbNi₂ as a function of temperature at different magnetic fields indicated in the plot. The continuous lines are data fit using (2)

where R_0 is the residual resistance. We fit the $R(T, H)$ curves at temperatures between 2 K and approximately 7.5 K. The phonon contribution is considered negligible because the Curie temperature $T_C = 9$ K is small compared to the Debye temperature reported, $\theta_D = 272$ K [12]. Since the $R(T, H)$ curves below T_C can be fitted with (2), we conclude that the same scattering mechanism persists for the applied fields, i.e., the electrical resistance is produced by the electron-magnon scattering. Figure 4 shows the temperature dependence of the electrical resistance in YbNi₂ at different magnetic fields in a temperature range between 2 and 16 K. In this figure, the continuous lines are the best fit obtained with (2). Table 1 presents the parameters obtained from the fitting.

It is well known that the magnonic energy gap is modified in the presence of an external magnetic field as a consequence of the Zeeman effect. The magnonic energy gap as a function of a magnetic field is given by $\Delta = \Delta_0 + g_J \mu_B \mu_0 H$ [26], where Δ_0 is the magnonic energy gap at zero field, $g_J = 1.14$ is the Landé factor of Yb³⁺ ion and $g_J \mu_B = 0.065$ meV T⁻¹. The $g_J \mu_B$ value is the factor that determines the change of Δ as a function of the magnetic field. Figure 5 shows the magnonic energy gap as a function

Table 1 Parameters obtained from fits using (2). R_0 is the residual resistance, A is a constant related to material, and Δ is the magnonic energy gap

H (kOe)	R_0 (mΩ)	A (mΩ/K meV)	Δ (meV)
0	0.2817(5)	0.0089(1)	0.31(1)
10	0.2690(2)	0.0080(7)	0.21(2)
30	0.2730(6)	0.0035(1)	0.39(3)
60	0.2701(6)	0.0021(1)	0.51(4)
90	0.2691(6)	0.0014(1)	0.62(8)

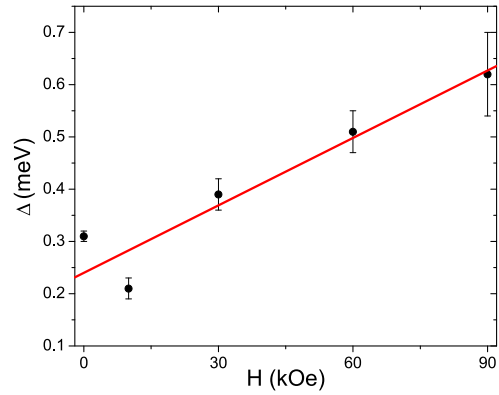


Fig. 5 Magnonic energy gap Δ as a function of the applied magnetic field. Δ was obtained from the fits of $R(T, H)$ curves of YbNi₂. The continuous line is a linear fit of data

of the applied magnetic field, and as expected, Δ increases as the magnetic field is increased. The best linear fit of $\Delta(H)$ gives that $\Delta(H) = 0.24(4) + 0.0043(6)H$, the slope must be equivalent to $g_J \mu_B$, but its value is 0.043 meV T⁻¹ lower than the calculated for the Yb³⁺ ion. In addition, it was noted that the parameter A depends on magnetic field.

Finally, the magnetoresistance as a function of applied magnetic field at several temperatures was extracted from the $R(T, H)$ curves (Fig. 3). The magnetoresistance was defined as $MR = [R(H) - R(0)] / R(0)$, where $R(0)$ is the electrical resistance measured without applied magnetic field and $R(H)$ is the electrical resistance measured with an applied magnetic field H . Figure 6 shows the plot of $MR(H)$ at 2, 5, 10, 15, 20, and 50 K. The maximum $MR(H)$ observed in YbNi₂ is about -20% at 5 and 10 K (near

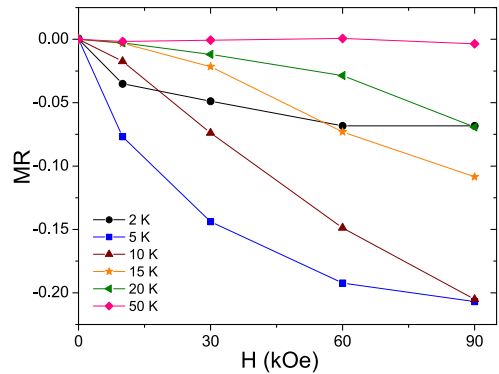


Fig. 6 Magnetoresistance MR of YbNi₂ as a function of applied magnetic field at various temperatures. The data were extracted from curves of Fig. 3. The lines are a guide for the eye



T_C) under 90 kOe. At temperatures below 50 K, the MR is negative above and below T_C for all applied magnetic fields. At fixed magnetic field, the MR magnitude increases with temperature until about T_C , and for temperatures above T_C , it diminishes. This behavior has been observed in other ferromagnetic Yb-based HF such as YbPtGe [27] and YbPdSi [28]. A negative MR for $T < T_C$ can be associated with a reduction of the spin-disorder suppressed by the magnetic field. For $T > T_C$, a negative MR could be associated with the existence of ferromagnetic short-range correlations or spin fluctuations that preceded the onset of long-range magnetic order. Further experiments on YbNi₂, under magnetic field and/or pressure, must be performed to get more insight into their physical properties.

4 Conclusions

We have synthesized polycrystalline samples of YbNi₂, and the structure type and cell parameter were determined using X-ray diffraction analysis. Magnetic measurement as a function of temperature shows a ferromagnetic transition at 9 K. The effective magnetic moment determined from the magnetic measurements suggest a localized magnetism associated to Yb³⁺ ions. Electrical resistance as a function of temperature shows metallic-like behavior at high temperatures. From this measurement, we infer that the RKKY is the dominant interaction regard to Kondo effect. Below the ferromagnetic transition temperature, the electrical resistance results from the electron-magnon scattering, even in the presence of an external magnetic field. In addition, the electrical resistance analysis indicates the presence of an energy gap in the magnonic spectrum indicating that the ferromagnetic state is anisotropic. The increment of the energy gap can be associated to the Zeeman effect.

Acknowledgements Thanks to R. Escudero by facilities for perform the magnetic measurements.

Funding Information F.M. receives financial support from DGAPA-UNAM project IN105917. O.O. receives the CONACyT scholarship.

References

1. Stewart, G.R.: Rev. Mod. Phys. **73**, 797 (2001)
2. Wirth, S., Steglich, F.: Nat. Rev. Mater. **1**, 16051 (2016)
3. Stewart, G.R.: Rev. Mod. Phys. **56**, 755 (1984)
4. Bauer, E.: Adv. Phys. **40**, 417 (1991)
5. Varma, C.M.: Rev. Mod. Phys. **48**, 219 (1976)
6. Ruderman, M.A., Kittel, C.: Phys. Rev. **96**, 99 (1954)
7. Yosida, Y.: Phys. Rev. **106**, 893 (1957)
8. Gegenwart, P., Si, Q., Steglich, F.: Nat. Phys. **4**, 186 (2008)
9. Si, Q., Steglich, F.: Science **329**, 1161 (2010)
10. Skrabek, E.A., Wallace, W.E.: J. Appl. Phys. **34**, 1356 (1963)
11. Wallace, W.E., Sankar, S.G., Rao, V.U.S.: In: New Concepts, pp. 1–55. Springer, Berlin (1977)
12. Rojas, D.P., Fernández Barquín, L., Echevarria-Bonet, C., Rodríguez Fernández, J.: Solid State Commun. **152**, 1834 (2012)
13. Yan, E., Wu, B.N.: J. Supercond. Nov. Magn. **27**, 735 (2014)
14. Lutterotti, L., Gialanella, S.: Acta Mater. **46**, 101 (1997)
15. Buschow, K.H.J.: J. Less Common Met. **26**, 329 (1972)
16. Palenzona, A., Cirafici, S.: J. Less-Common Met. **33**, 361 (1973)
17. Ivanshin, V.A., Gataullin, E.M., Sukhanov, A.A., Ivanshin, N.A., Rojas, D.P., Fernández Barquín, L.: Phys. Met. Metallogr. **118**, 341 (2017)
18. Adachi, G., Imanaka, N., Kang, Z.C. (eds.): Binary Rare-Earth Oxides. Springer, Berlin (2005)
19. Blundell, S.: Magnetism in Condensed Matter. Oxford University Press, Oxford (2001)
20. Blanco, J.A., de Podesta, M., Espeso, J.I., Gómez, J.C., Lester, C., McEewn, K.A., Patrikios, N., Rodríguez Fernández, J.: Phys. Rev. B **49**, 15126 (1994)
21. Yamauchi, R., Fukamichi, K.: J. Phys. Condens. Matter **12**, 2461 (2000)
22. Kotur, R., Myakush, O., Michor, H., Bauer, E.: J. Alloys Compd. **499**, 135 (2010)
23. Gratz, E., Kottar, A., Lindbaum, A., Mantler, M., Latroche, M., Paul-Boncour, V., Acet, M., Barner, C.I., Holzapfel, W.B., Pacheco, V., Yvon, K.: J. Phys. Condens. Matter **8**, 8351 (1996)
24. Moriya, T.: Spin fluctuations in itinerant electron magnetism. Springer series in solid-state sciences. Springer, Berlin (1985)
25. Andersen, N.H., Smith, H.: Phys. Rev. B **19**, 384 (1979)
26. Fontes, M.B., Trochez, J.C., Giordanengo, B., Bud'ko, S.L., Sanchez, D.R., Baggio-Saitovitch, E.M., Continentino, M.A.: Phys. Rev. B **60**, 6781 (1999)
27. Katoh, K., Koga, T., Terui, G., Ochiai, A.: J. Phys. Soc. Jpn. **79**(8), 084709 (2010)
28. Tsujii, N., Keller, L., Dönni, A., Kitazawa, H.: J. Phys. Condens. Matter **28**(33), 336002 (2016)



Referencias y bibliografía

- [1] P. Gegenwart y Q. Si, *Nature Physics* **4**, 186 (2008).
- [2] Q. Si y F. Steglich, *Science* **329**, 1161 (2010).
- [3] P. Gegenwart *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 056402 (2002).
- [4] S. L. Bud'ko, E. Morosan, y P. C. Canfield, *Phys. Rev. B* **69**, 014415 (2004).
- [5] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Third ed. (Pearson Education, 2014).
- [6] U. Schmueli, *Theories and Techniques of Crystal Structure Determination*, 1a ed. (Oxford Science Publications, 2007).
- [7] D. E. Sands, *Introducción a la Cristalografía* (Editorial Reverté, 1993).
- [8] H. M. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography* **2**, 65 (1969).
- [9] R. A. Young, *The Rietveld Method* (Oxford University Press, 1993).
- [10] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter* (Oxford University Press, 2001).
- [11] B. D. Cullity y G. C. D., *Introduction to Magnetic Materials*, Second ed. (Wiley-IEEE Press, 2008).

-
- [12] R. A. McCurrie, *Ferromagnetic materials* (Academic Press, 1994).
- [13] K. H. J. Buschow y de Boer F. R., *Physics of Magnetism and Magnetic Materials* (Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003).
- [14] D. D. Stancil y A. Prabhakar, *Spin Waves: Theory and Applications* (Springer, 2009).
- [15] J. P. McKelvey, *Física del Estado Sólido y de Semiconductores*, 8a ed. (Limusa Noriega Editores, 1996).
- [16] P. V. Pávlov y A. F. Jojlov, *Física del Estado Sólido* (Mir Moscú, 1987).
- [17] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed ed. (Wiley, 2005).
- [18] F. C. Brown, *Física de los Sólidos* (Editorial Reverté, 1970).
- [19] A. Tari, *The Specific Heat of Matter at Low Temperatures* (Imperial College Press, 2003).
- [20] E. S. R. Gopal, *Specific Heats at Low Temperatures* (Plenum Press, 1966).
- [21] A. H. Wilson, *The Theory of Metals* (Cambridge University Press, 1953).
- [22] N. W. Ashcroft y N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Harcourt College Publishers, 1976).
- [23] J. Van Kranendonk y J. H. Van Vleck, *Rev. Mod. Phys.* **30**, 1 (1958).
- [24] B. Chevalier, J. S. Marcos, J. R. Fernandez, M. Pasturel, y F. Weill, *Phys. Rev. B* **71**, 214437 (2005).
- [25] A. P. Sutton, *Electronic Structure of Materials* (Clarendon Press, 1993).
- [26] P. L. Rossiter, *The Electrical Resistivity of Metals and Alloys* Cambridge Solid State Science Series (Cambridge University Press, 1987).



-
- [27] C. Enss y S. Hunklinger, *Low Temperature Physics* (Springer, 2005).
- [28] A. C. Hewson, *The Kondo Problem to Heavy Fermions* (Cambridge University Press, 1993).
- [29] K. Ishida *et al.*, Journal of the Physical Society of Japan **81**, SB053 (2012).
- [30] S. P. Strong y A. J. Millis, Phys. Rev. B **50**, 12611 (1994).
- [31] H. Ott, O. Marti, y F. Hulliger, Solid State Communications **49**, 1129 (1984).
- [32] H. R. Ott, H. Rudigier, Z. Fisk, y J. L. Smith, Phys. Rev. Lett. **50**, 1595 (1983).
- [33] Z. Fisk, G. R. Stewart, J. O. Willis, H. R. Ott, y F. Hulliger, Phys. Rev. B **30**, 6360 (1984).
- [34] H. R. Ott, H. Rudigier, P. Delsing, y Z. Fisk, Phys. Rev. Lett. **52**, 1551 (1984).
- [35] P. Coleman, *Heavy Fermions: Electron at the Edge of Magnetism* (John Wiley and Sons, 2007).
- [36] M. A. Ruderman y C. Kittel, Phys. Rev. **96**, 99 (1954).
- [37] K. Yosida, Phys. Rev. **106**, 893 (1957).
- [38] K. Andres, J. E. Graebner, y H. R. Ott, Phys. Rev. Lett. **35**, 1779 (1975).
- [39] F. Steglich *et al.*, Journal of Physics: Conference Series **449**, 012028 (2013).
- [40] H. B. Radousky, *Magnetism in Heavy Fermion Systems* (World Scientific, 2000).
- [41] B. Andracka, R. Pietri, D. Kaczorowski, A. Leithe-Jasper, y P. Rogl, Journal of Applied Physics **87**, 5149 (2000).

-
- [42] D. P. Rojas, L. Fernández Barquín, C. Echevarria-Bonet, y J. Rodríguez Fernández, *Solid State Commun.* **152**, 1834 (2012).
- [43] F. Steglich *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1892 (1979).
- [44] H. R. Ott, H. Rudigier, Z. Fisk, y J. L. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1595 (1983).
- [45] G. R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 797 (2001).
- [46] E. D. Isaacs *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3185 (1990).
- [47] J. Bardeen, L. N. Cooper, y J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [48] M. Vojta, *Reports on Progress in Physics* **66**, 2069 (2003).
- [49] J. A. Hertz, *Phys. Rev. B* **14**, 1165 (1976).
- [50] H. v. Löhneysen, A. Rosch, M. Vojta, y P. Wölfle, *Rev. Mod. Phys.* **79**, 1015 (2007).
- [51] E. Miranda y V. Dobrosavljević, *Rep. Prog. Phys.* **68**, 2337 (2005).
- [52] G. R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 797 (2001).
- [53] E. M. Lifshitz y L. P. Pitaevskii, *Statistical Physics-Part 2: Theory of the Condensed State*, 2 ed. (Pergamon Press, 1980).
- [54] M. A. Continentino, *Phys. Rev. B* **47**, 11587 (1993).
- [55] C. H. Wang *et al.*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **27**, 015602 (2015).
- [56] H. v. Löhneysen *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3262 (1994).
- [57] M. Y. Amusia, K. G. Popov, V. R. Shaginyan, y V. A. Stephanovich, *Theory of Heavy-Fermion Compounds: Theory of Strongly Correlated Fermi-Systems* (Springer International Publishing, 2015).

-
- [58] M. D. Graef y M. E. McHenry, *Structure of Materials: An Introduction to Crystallography and Symmetry* (Cambridge University Press, 2012).
- [59] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry* (Oxford Clarendon Press, 1984).
- [60] I. Nowik y B. D. Dunlap, *J. Phys. Chem. Solids* **34**, 465 (1973).
- [61] Y. E. Bao y N. Wu, *J. Supercond. Nov. Magn.* **27**, 735 (2014).
- [62] A. Palenzona y S. Cirafici, *Journal of the Less Common Metals* **33**, 361 (1973).
- [63] A. Yakoubi, O. Baraka, y B. Bouhafs, *Results in Physics* **2**, 58 (2012).
- [64] E. Yan y B.-N. Wu, *J. Supercond. Nov. Magn.* **27**, 735 (2014).
- [65] D. Rojas *et al.*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **475**, 264 (2019).
- [66] V. A. Ivanshin *et al.*, *Phys. Metals Metallogr.* **118**, 341 (2017).
- [67] M. Ladd y R. Palmer, *Structure Determination by X-Ray Crystallography*, 5a ed. (Springer, 2013).
- [68] L. Lutterotti y S. Gialanella, *Acta Mater.* **46**, 101 (1997).
- [69] K. H. J. Buschow, *J. Less Commun Metals* **26**, 329 (1972).
- [70] G. Adachi, N. Imanaka, y Z. C. Kang, editors, *Binary rare-earth oxides* (Springer, 2005).
- [71] J. A. Blanco *et al.*, *Phys. Rev. B* **49**, 15126 (1994).
- [72] R. Yamauchi y K. Fukamichi, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 2461 (2000).
- [73] R. Kotur, O. Myakush, H. Michor, y E. Bauer, *J. Alloys Compd.* **499**, 135 (2010).
- [74] E. Gratz *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 8351 (1996).

-
- [75] T. Moriya, *Spin fluctuations in itinerant electron magnetism* Springer series in solid-state sciences (Springer-Verlag, 1985).
- [76] N. H. Andersen y H. Smith, Phys. Rev. B **19**, 384 (1979).
- [77] M. B. Fontes *et al.*, Phys. Rev. B **60**, 6781 (1999).
- [78] K. Katoh, T. Koga, G. Terui, y A. Ochiai, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 084709 (2010).
- [79] N. Tsujii, L. Keller, A. Dönni, y H. Kitazawa, Journal of Physics: Condens. Matter **28**, 336002 (2016).
- [80] N. Tsujii y H. Kitazawa, Solid State Communications **159**, 65 (2013).
- [81] O. Trovarelli *et al.*, Phys. Rev. B **61**, 9467 (2000).
- [82] K. Katoh, S. Nakagawa, G. Terui, y A. Ochiai, Journal of the Physical Society of Japan **78**, 104721 (2009).
- [83] A. R. Denton y N. W. Ashcroft, Phys. Rev. A **43**, 3161 (1991).
- [84] E. Miranda y V. Dobrosavljević, Rep. Prog. Phys. **68**, 2337 (2005).
- [85] D. Das y D. Kaczorowski, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **471**, 315 (2019).
- [86] K. Wakiya *et al.*, Physica B: Condensed Matter **536**, 492 (2018).
- [87] V. Griбанова, D. Gnida, E. Murashova, A. Griбанов, y D. Kaczorowski, Journal of Alloys and Compounds **671**, 114 (2016).
- [88] A. Tursina, E. Khamitcaeva, D. Gnida, y D. Kaczorowski, Journal of Alloys and Compounds **731**, 229 (2018).
- [89] L. Menon y S. K. Malik, Phys. Rev. B **52**, 35 (1995).



-
- [90] L. Menon, S. K. Dhar, S. K. Malik, y W. B. Yelon, Journal of Applied Physics **79**, 6367 (1996).
- [91] A. Prasad *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 014414 (2012).
- [92] P. Manfrinetti, S. Dhar, R. Kulkarni, y A. Morozkin, Solid State Communications **135**, 444 (2005).
- [93] R. L. Berry y G. V. Raynor, Acta Cryst. **6**, 178 (1953).
- [94] E. Miranda, V. Dobrosavljević, y G. Kotliar, J. Phys. Condens. Matter **8**, 9871 (1996).
- [95] Z.-S. Liu y J.-G. Park, Physica B: Condensed Matter **322**, 133 (2002).