



3

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS



**Evolución de las propiedades estructurales, magnéticas,
térmicas y electrónicas en las soluciones sólidas
 $\text{Dy}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}_2\text{C}$ debido a la sustitución de Ni por Co.**

Tesis para Obtener el Grado de:

Maestro en Ciencias con Orientación en Materiales

Presenta:

Fís. Adriana Guadalupe Jiménez Vázquez

Director de Tesis:

Dr. Richart Falconi Calderón

Codirector de Tesis

Dr. Mohammed ElMassalami

Enero de 2015



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE".

DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS

Dirección



6 de enero de 2015

Fis. Adriana Guadalupe Jiménez Vázquez
Pasante del Maestría en Ciencias
Con orientación en: Materiales
P r e s e n t e.

Por medio del presente y de la manera más cordial, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado **"Evolución de las propiedades estructurales, magnéticas térmicas y electrónicas en las soluciones sólidas $Dy(Ni_{1-x}Co_x)_2B_2C$ debido a la sustitución de Ni por Co"**, en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL para obtener el grado de Maestro en Ciencias con orientación en: Materiales.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

Atentamente

Dr. Gerardo Delgadillo Piñón
Director



DIVISIÓN ACADÉMICA DE
CIENCIAS BÁSICAS

DIRECCIÓN.

C.c.p.- Archivo
Dr'GDP/Dr'GBG/emt

Miembro CUMEX desde 2008

Consorcio de
Universidades
Mexicanas
UNA ALIANZA DE CALIDAD POR LA EDUCACIÓN SUPERIOR

Km. 1, Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, A.P. 24, C.P. 86690, Cunduacán, Tabasco
Tel/Fax (914)3360928, (993)3581500 Ext. 6702

Carta de Autorización

3

La que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada **Evolución de las propiedades estructurales, magnéticas, térmicas y electrónicas en las soluciones sólidas $Dy(Ni_{1-x}Co_x)_2B_2C$ debido a la sustitución de Ni por Co**, de la cual soy autora y titular de los derechos de autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa mas no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización:

Autorizo



Adriana Guadalupe Jiménez Vázquez

SINODALES

Profesores-investigadores

- 1.- Dr. Cristino Ricárdez Jiménez
- 2.- Dr. Durvel De La Cruz Romero
- 3.- Dr. José Miguel Mora Fonz
- 4.- Dr. Manuel Acosta Alejandro
- 5.- Dr. Richart Falconi Calderón

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Para Saíd,
La alegría de mi vida

Agradecimientos

Quiero agradecer a las personas e instituciones que en mayor o menor medida han contribuido a la culminación del presente trabajo de investigación. Inicialmente, al Dr. Mohammed ElMassalami por sus invaluable enseñanzas, apoyo y soporte y por darme la oportunidad de formar parte de este proyecto. Al Dr. Richart Falconi Calderón por las enseñanzas otorgadas durante estos dos años, así como por iniciarme en esta área de la ciencia de los materiales.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico suministrado a través de la beca nacional No. 342932. A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, mi alma mater, por la formación académica brindada, así como por el apoyo económico para efectuar las estancias de investigación que permitieron llevar a término este proyecto. A la Universidad Federal de Río de Janeiro por las facilidades otorgadas para hacer uso de sus instalaciones.

Al Dr. Hiroyuki Takeya por la síntesis de las muestras caracterizadas en esta tesis; al Dr. Bachir Ouladiaff por el apoyo para efectuar las mediciones de difracción de neutrones, así como al personal del Laboratorio de Bajas Temperaturas de la UFRJ por la ayuda brindada para efectuar las diversas mediciones presentadas en este trabajo.

A mi hijo, por regalarme una sonrisa cada día, por su fortaleza y por compartir a su madre con la ciencia. A mis padres y hermanas sin cuyo respaldo nada de esto habría sido posible.

De manera especial, mi eterno agradecimiento al Dr. José Gilberto Torres Torres, cuyo impulso y visión me han permitido ampliar mis horizontes y afrontar nuevos retos.

A Candelario, Santiago y Francisco por creer en mí y estar en las buenas y en las malas. A Juan Carlos, Omar, Adib, Armando, Nayi, Fanny, Arleen, Wuendy, Ericka Madeleine, Verónica, Ericka Alarcón, Antonia, Zenaida y Domingo por ser mis amigos y compañeros.

Y finalmente, a quienes se fueron, por haber estado; a los que llegaron porque espero que se queden y a los que aún llegarán por lo que traerán consigo.

Índice general

Índice general	1
Índice de figuras	3
Índice de tablas	6
1. Introducción	1
1.1. Objetivos	3
1.1.1. Objetivo general	3
1.1.2. Objetivos específicos	3
2. Fundamentos teóricos	4
2.1. Estructura cristalina	4
2.2. Propiedades magnéticas	4
2.2.1. Interacción de intercambio indirecta RKKY	4
2.2.2. Ordenamientos magnéticos	6
2.2.3. Orbitales atómicos $3d$ y $4f$	11
2.2.4. Campo eléctrico cristalino (CEF) y reducción de μ_{ef} y μ_{sat}	14
2.2.5. Evolución térmica de la magnetización	16
2.2.6. Determinación de estructuras magnéticas	18
2.3. Propiedades térmicas: Calor específico	19
2.4. Propiedades de transporte: Resistividad	21
3. Características de los compuestos RT_2B_2C	24
3.1. Efectos de la variación del elemento de tierras raras (R) en las propiedades de los sistemas RT_2B_2C .	26
3.2. Efectos de la variación del átomo de transición (T) en las propiedades de los sistemas RT_2B_2C	30
3.3. $DyNi_2B_2C$ vs $DyCo_2B_2C$	34
4. Procedimientos experimentales	38
4.1. Síntesis de las muestras	38
4.2. Caracterización estructural	38
4.3. Caracterización magnética	40
4.4. Medición de propiedades térmicas y resistivas	41
4.5. Difracción de neutrones	45

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	2
5. Resultados y discusión	48
5.1. Propiedades estructurales	48
5.2. Magnetización	54
5.3. Calor Específico	57
5.4. Resistividad	61
5.5. Difracción de neutrones	65
6. Conclusiones	69
Bibliografía	71

Índice de figuras

1.1. Temperatura críticas de RNi_2B_2C [1, 2] y RCo_2B_2C [13] versus factor de de Gennes	2
2.1. Representación del comportamiento de los dominios magnéticos en un material paramagnético.	7
2.2. Ejemplo de un ordenamiento ferromagnético en un cristal [27]. . .	8
2.3. Ejemplo de dos posibles arreglos antiferromagnéticos en un cristal [27].	9
2.4. Tipos de estructuras magnéticas de las tierras raras pesadas. a) Ferromagnética, b) Helicoidal, c) Cónica, d) Spin density wave [28]. Cada círculo representa un plano de momentos ferromagnéticos alineados a lo largo del eje c. Los vectores pequeños representan la dirección de los momentos gigantes contenidos en cada plano. .	10
2.5. Orbitales atómicos $3d$ [30].	11
2.6. Orbitales atómicos $4f$ [31].	12
2.7. Comparación energética entre los orbitales $3d$ y $4s$ para los átomos de transición del primer periodo [29].	13
2.8. Curva que muestra las contribuciones a la resistividad eléctrica de un compuesto RCo_2B_2C . Dichas contribuciones serán discutidas con mayor detalle en la sección 5.4.	23
3.1. Los borocarburos RT_2B_2C poseen una estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo (grupo espacial I_4/mmm) [4].	25
3.2. Parámetros de red reportados para RT_2B_2C (T=Ni [3], Co [15], Rh [51]).	26
3.3. DOS calculada para diferentes RNi_2B_2C ($R=Y, Dy, Ho, Er, Tm$) [52].	27
3.4. Estructuras magnéticas para diferentes RNi_2B_2C , determinadas mediante difracción de neutrones [3].	28
3.5. Estructura magnética de diversos RCo_2B_2C , determinadas mediante difracción de neutrones [15].	29
3.6. DOS calculada para tres compuestos YT_2B_2C (T=Ni, Co, Cu) [54].	30
3.7. Evolución de propiedades estructurales de PrT_2B_2C (T=Ni, Co, Pt) [55].	31
3.8. Curvas de resistividad para PrT_2B_2C (T=Ni, Co, Pt) [55].	32

3.9. Evolución de los parámetros de red y volumen de las soluciones sólidas $R(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{B}_2\text{C}$ ($R=\text{Ho}$ [16], Tb [17])	32
3.10. Estructuras magnéticas de las soluciones sólidas $R(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{B}_2\text{C}$ ($R=\text{Tb}$ [17], Ho [16]), respectivamente, determinadas mediante difracción de neutrones.	33
3.11. Curvas de resistividad a diferentes presiones para $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [65].	35
3.12. Estructuras magnéticas de $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [3] y $\text{DyCo}_2\text{B}_2\text{C}$ [15].	36
3.13. Curvas de C_{mag} y χ_{ac} para $\text{DyCo}_2\text{B}_2\text{C}$ [15].	36
3.14. Curvas de magnetización versus campo aplicado para $\text{DyCo}_2\text{B}_2\text{C}$ [15].	37
4.1. Equipo experimental VSM utilizado para mediciones de χ_{dc} , $70 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$	41
4.2. Magnetómetro de extracción usado para mediciones de χ_{dc} ; $0 \leq H \leq 9T$, $2 \text{ K} \leq T \leq 120 \text{ K}$	42
4.3. Esquema del arreglo utilizado para mediciones de ρ vs T	43
4.4. Equipo experimental empleado para mediciones de resistividad eléctrica.	44
4.5. Equipo experimental empleado para mediciones de calor específico.	44
4.6. Diagrama del instrumento D2B empleado para efectuar difracción de neutrones [74].	46
5.1. Patrones de DRX a temperatura ambiente, refinados para obtención de parámetros de red de cada muestra [ver Tabla (5.2)]; como es evidente, las impurezas (señaladas por las flechas verticales) son débiles y pequeñas ($<10\%$).	49
5.2. Patrones de ND a $T=20 \text{ K}$, refinados para obtención de parámetros de red de cada muestra (ver Tabla (5.3)).	50
5.3. Evolución con la concentración de Co de los parámetros de red y volumen obtenidos mediante refinamiento de patrones de DRX obtenidos a temperatura ambiente [ver Tabla (5.2)].	52
5.4. Evolución con la concentración de Co de los parámetros de red y volumen obtenidos de ND a $T=20 \text{ K}$ [ver Tabla (5.3)].	53
5.5. Isotermas de magnetización versus campo aplicado, $T=2 \text{ K}$, para diferentes concentraciones de Co.	54
5.6. Extrapolación de $M(\mu_B)$ versus $\frac{1}{H} \rightarrow 0$ a $T=2 \text{ K}$ empleada para el cálculo de μ_{sat} para cada concentración de Co.	55
5.7. Curvas de χ_{dc} ($2 \text{ K} \leq T \leq 120 \text{ K}$; $H=1 \text{ kOe}$) obtenidas para cada concentración de Co.	56
5.8. Curvas de χ_{dc}^{-1} medidas en VSM para diferentes concentraciones de Co.	56
5.9. Curvas de C_{mag} para diferentes concentraciones de Co.	57
5.10. Entropía calculada para el ion Dy^{3+} a partir de mediciones de calor específico, usando la Ec. (2.39) para diferentes concentraciones de Co.	58

5.11. Curvas de C_{mag} normalizadas a $C_{T_{cm}}$ versus $(\frac{T}{T_{cm}})^2$	58
5.12. Curvas de C_{mag} normalizadas a $C_{T_{cm}}$ versus $(\frac{T}{T_{cm}})^3$	59
5.13. Curvas de resistividad ajustadas mediante la ecuación de Bloch-Grüneisen	62
5.14. Curvas de resistividad normalizadas a $T=270$ K para cada concentración de Co.	62
5.15. Ampliación de la región de ordenamientos magnéticos de mediciones de resistividad	63
5.16. Evolución de los parámetros de ajuste de la Ec. 2.45 a las curvas de resistividad (Fig. 5.13).	64
5.17. Difractogramas de neutrones a $T=1.5$ K, refinados para la obtención de estructura magnética para concentración de Co. Los parámetros ajustados se muestran en la Tabla (5.3).	66
5.18. Picos principales de la estructura magnética de los difractogramas de neutrones tomados a $T= 1.5$ K	67
5.19. Estructura magnética de las muestras de $Dy(Co_xNi_{1-x})_2B_2C$ determinadas mediante ND.	67

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Índice de tablas

2.1. S , L , J_a , g , dG , μ_{ef} , μ_{sat} para los diferentes elementos de tierras raras [27, 28].	14
3.1. Posiciones de Wyckoff de la estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo de los RT_2B_2C (grupo espacial $I4/mmm$) [4].	25
3.2. Propiedades magnéticas de diferentes RNi_2B_2C [3].	28
3.3. Propiedades magnéticas de diferentes RCo_2B_2C [15].	29
3.4. Resumen de propiedades estructurales y magnéticas de $DyNi_2B_2C$ [3] y $DyCo_2B_2C$ [13].	34
5.1. Todas las posiciones son fijadas por simetría del grupo espacial $I4/mmm$, excepto el parámetro z del B. Los factores térmicos son tomados de Lynn <i>et al.</i> [3].	48
5.2. Parámetros de red obtenidos mediante el refinamiento de patrones de DRX mediante el método de Rietveld. Los parámetros para $x=0$ [3] y $x=1$ [36] se presentan para fines comparativos.	51
5.3. Parámetros de red obtenidos mediante el refinamiento de patrones de ND mediante el método de Rietveld.	52
5.4. Información magnética obtenida de VSM, χ_{dc} . Los datos para $x=0$ [1] y $x=1$ [15] son incluidos para efecto de comparación.	57
5.5. Valores de entropía magnética a $T=4$ K y $T=30$ K para cada concentración de Co.	59
5.6. Valores de temperatura de Debye, constante A y factor RRR determinados mediante ajuste de curvas de resistividad	61
5.7. $\Delta\rho_{mag}$ e I_{ind} para diferentes concentraciones de Co	64

Capítulo 1

Introducción

Los borocarburos cuaternarios son compuestos con fórmula RT_2B_2C , donde R es un ion trivalente de las tierras raras (R^{3+} o Y) y T es un átomo de transición, como Ni o Co [1, 2]. Estos compuestos cristalizan en una estructura tetragonal centrada en el cuerpo (véase la Fig. 3.1) y simetría de grupo $I4/mmm$ [3, 4, 5, 6].

Estos materiales resultan interesantes debido al hecho de que la serie RNi_2B_2C está constituida por: compuestos superconductores no magnéticos ($R=Y$ y Lu) [5, 7], compuestos sólo magnéticos ($R=Pr, Nd, Gd$ y Tb) [8, 9, 10, 11], que exhiben comportamiento de fermiones pesados ($R=Yb$) [10], fluctuaciones de valencia ($R=Ce$) [12], así como el interesante fenómeno de coexistencia (con una fuerte interacción) entre superconductividad y magnetismo ($R=Dy, Ho, Er$ y Tm) [2, 4, 7]. Esta variación en el comportamiento magnético y superconductor es el resultado de que ambos fenómenos antagónicos envuelven a los electrones de conducción: por una parte, la interacción entre los momentos magnéticos localizados R^{3+} es mediada a través de los electrones de conducción (interacción conocida como RKKY), y por otra parte la formación de pares de Cooper que da origen a la superconductividad (SC), también ocurre entre los electrones de conducción. Una clara demostración de la coexistencia de estos dos fenómenos es el escalamiento de las temperaturas de transición magnética (T_{cm}) y superconductora (T_{cs}) de los RNi_2B_2C con el factor de de Gennes $(g-1)^2 J_a(J_a+1)$, donde J_a es el momento angular total y g es el factor de Landé; esto puede observarse en la Fig. 1.1 [1, 2].

En contraste, las T_{cm} de los isoestructurales RCo_2B_2C no tienen la misma tendencia de escalar con el factor de de Gennes, además de que en estos compuestos no ha sido observada superconductividad incluso a temperaturas tan bajas como 20 mK [13].

Es evidente que las propiedades magnéticas de los RNi_2B_2C y RCo_2B_2C son distintas. En general, la magnitud y orientación de los momentos magnéticos de los iones de tierras raras en los borocarburos, son gobernadas por el campo cristalino (CEF). Por otra parte, las estructuras magnéticas dependen parcialmente del campo cristalino y las interacciones RKKY [14]; dado que las propiedades magnéticas en general (por ejemplo, las temperaturas críticas) dependen del tipo de ion R^{3+} del que se trate, es de esperarse que las estructuras magnéticas de los RT_2B_2C sean diferentes al variar el metal de transición o el átomo de tie-

rra rara. Esto fue observado en los $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ [3] y $R\text{Co}_2\text{B}_2\text{C}$ [15], en los cuales fueron determinados varios tipos de estructuras magnéticas, por ejemplo estructuras magnéticas conmensurables y de tipo incommensurable con modulación longitudinal o transversal. De dichos estudios se desprende que el $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ es un superconductor antiferromagnéticamente ordenado ($T_{cs} \approx 6$ K, $T_{cm} \approx 10.6$ K) mientras que el $\text{DyCo}_2\text{B}_2\text{C}$ es un ferromagneto ($T_{cm} \approx 8$ K) no superconductor. Tal diferencia en las propiedades electrónicas y magnéticas del material aún no son claras, por lo que el objetivo de este trabajo es investigar la evolución de las propiedades estructurales, magnéticas, térmicas y de transporte de las soluciones sólidas $\text{Dy}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}_2\text{C}$, ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$), permitiéndonos de este modo observar el cambio de un compuesto superconductor con estructura magnética AF, a un compuesto no superconductor con estructura FM, así como aportar mayor experimental que, aunada a trabajos reportados previamente en este tipo de soluciones [16, 17, 18], permita a trabajos futuros dilucidar el porqué en los compuestos $R\text{Co}_2\text{B}_2\text{C}$ no se presenta el escalamiento de las T_{cm} con el factor de de Gennes.

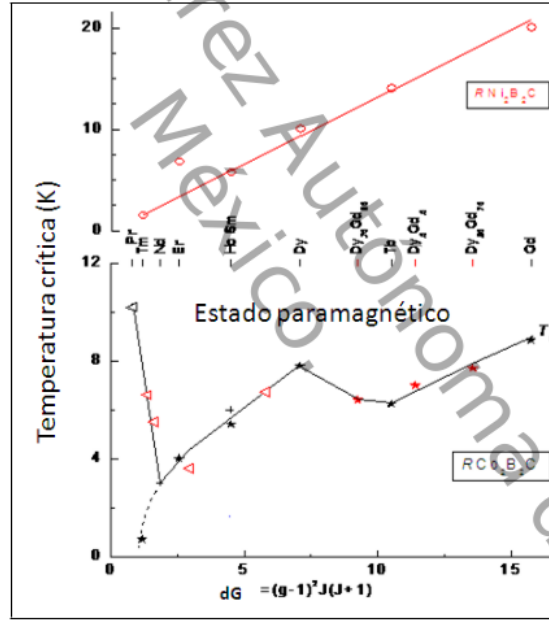


Fig. 1.1: Temperatura críticas de $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ [1, 2] y $R\text{Co}_2\text{B}_2\text{C}$ [13] versus factor de de Gennes .

En el segundo capítulo, se presentan los fundamentos teóricos necesarios para abordar el análisis de los datos obtenidos; en el tercer capítulo, se presentan las características de los compuestos $RT_2\text{B}_2\text{C}$, en particular de $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ y $\text{DyCo}_2\text{B}_2\text{C}$. Los métodos experimentales utilizados son descritos en el capítulo 4 de este trabajo; los resultados obtenidos se presentan en el capítulo 5. Finalmente, en el capítulo 6 se presentan las conclusiones y sugerencias para trabajos futuros.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo general

Determinar el efecto de la sustitución de Ni por Co en las propiedades estructurales, magnéticas, térmicas y resistivas en las soluciones sólidas $\text{Dy}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}_2\text{C}$, ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) y comparar con los resultados publicados para los compuestos límites $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($x=0$) y $\text{DyCo}_2\text{B}_2\text{C}$ ($x=1$).

1.1.2. Objetivos específicos

1. Estudiar la evolución de las propiedades magnéticas, térmicas y resistivas como función de la sustitución de Co en $\text{Dy}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}_2\text{C}$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$), a través del estudio de la evolución de las siguientes magnitudes:
 - a) Temperatura de ordenamiento magnético (T_{cm}), momento efectivo (μ_{ef}) y momento magnético saturado (μ_{sat}) a través de mediciones de magnetización y susceptibilidad magnética.
 - b) Temperatura de transición, entropía magnética y la dependencia del calor específico con la temperatura, a través de curvas obtenidas mediante mediciones de calor específico.
 - c) Contribución magnética a curvas de resistividad.
 - d) Vector $\mathbf{k}$, momento magnético en campo cero, así como efectos magnetoestrictivos, a través de mediciones de difracción de neutrones.
2. Comparar las propiedades medidas con aquellas de $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ y $\text{DyCo}_2\text{B}_2\text{C}$, permitiendo observar cómo la sustitución conduce la evolución de estas propiedades desde $x=0$ hasta $x=1$.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

2.1. Estructura cristalina

Es importante analizar la tendencia de los parámetros de red y volumen de los compuestos $R(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{B}_2\text{C}$ obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld [19] a fin de indagar el tipo de interacción al que se deben los cambios en la estructura cristalina cuando se sustituye el Ni por Co en la estructura. Existe una ley empírica, conocida como la ley de Vegard [20], que sostiene que, a temperatura constante, existe una relación lineal entre los parámetros de red de una aleación y la concentración de los elementos sustituyentes; es decir, de acuerdo con esta ley, los parámetros de red variarán linealmente con la inserción de Co. La expresión matemática más simple para la Ley de Vegard es

$$a = a_A^0(1 - x) + a_B^0(x) \quad (2.1)$$

donde x es la fracción molar del componente B y a_A^0 y a_B^0 son los parámetros de red de los componentes puros A y B, respectivamente.

La descripción de la estructura cristalina de los borocarburos $RT_2\text{B}_2\text{C}$ es efectuada en el capítulo 3 de este trabajo, mientras que la descripción de la técnica de análisis estructural se realiza en la sección 4.2.

2.2. Propiedades magnéticas

2.2.1. Interacción de intercambio indirecta RKKY

El hamiltoniano de Heisenberg, propuesto en 1928 por Werner Heisenberg y Paul Dirac, es un modelo fenomenológico de intercambio magnético. Está dado por

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j \quad (2.2)$$

donde $\mathbf{s}_i$ y $\mathbf{s}_j$ son operadores de espín y J_{ij} es la constante de intercambio entre dos espines. En el caso de la interacción entre dos electrones, se tiene que

$$J_{ij} = \int \varphi_m^*(\mathbf{r}_i) \varphi_n^*(\mathbf{r}_j) V(\mathbf{r}_{ij}) \varphi_n(\mathbf{r}_i) \varphi_m(\mathbf{r}_j) d^3\mathbf{r}_i d^3\mathbf{r}_j \quad (2.3)$$

Si dos electrones están en el mismo átomo, J_{12} usualmente es positiva, minimizando la repulsión coulombiana entre los dos electrones por mantenerlos separados. Por otra parte, cuando los electrones están en átomos vecinos, el estado resultante será una combinación de un estado centrado en un átomo y de un estado centrado en el otro. Esto favorece la formación de estados singuletes y J_{12} es probablemente negativa. En general dependiendo de la señal de J_{12} , los espines se orientan ferromagnética o antiferromagnéticamente.

Aunque este modelo dio respuesta a algunas interrogantes acerca del comportamiento magnético de algunos materiales, no permite entender las propiedades magnéticas observadas para algunos compuestos conteniendo átomos de tierras raras, ya que en estos los electrones $4f$ están fuertemente localizados y están muy cerca del núcleo, con una muy baja probabilidad que se extiendan más que unas décimas del espacio interatómico (excepto en algunos casos de Ce, Eu, Yb); aún así, es difícil explicar por qué el intercambio directo puede conducir a las propiedades magnéticas observadas.

En un compuesto de tierras raras existen dos tipos posibles de interacción. En el primer tipo, el momento magnético $4f$ del átomo de tierra rara, polariza la banda de conducción, como por ejemplo s vía una interacción directa $s-f$ dada por [14]

$$H_{s-f} = -2(g-1) \sum_{ij} I_{dir}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j) \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{J}_j \quad (2.4)$$

donde $\mathbf{s}_i$ y $\mathbf{r}_i$ son los espines y las coordenadas espaciales de los electrones de conducción, respectivamente y $\mathbf{J}_j$ y $\mathbf{R}_j$ aquellas de los átomos j , mientras que $I_{dir}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j)$ es la integral de cambio directa para esta interacción.

En el segundo tipo de interacción, la polarización de la banda de conducción debida al hamiltoniano anterior, oscila espacialmente con un factor de amortiguamiento de largo alcance y los electrones de conducción polarizados, pueden ahora interactuar magnéticamente con otros átomos en la posición $\mathbf{R}_i$; dicha interacción es la conocida como interacción de intercambio indirecta (RKKY de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) [14]

$$H_{RKKY} = -2(g-1)^2 \sum_{ij} I_{ind}(\mathbf{R}_{ij}) \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_j \quad (2.5)$$

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

$$I_{ind}(\mathbf{R}_{ij}) = \frac{9\pi n^2 \Gamma^2 (g-1)^2}{8E_F} F(2k_F \mathbf{R}_{ij}) \exp(-\mathbf{R}_{ij}/\lambda) \quad (2.6)$$

$$F(x) = \frac{x \cos(x) - \sin(x)}{x^4} \quad (2.7)$$

con k_F = vector de onda de Fermi, n es la concentración electrónica [gobernada por la densidad de estados $N(E)$], I_{dir} la interacción de intercambio directa, E_F = energía de Fermi, $\lambda > R$ es el camino libre medio, Γ = parámetro de interacción $s - f$ y $\mathbf{R}_{ij}$ la separación espacial entre los átomos i y j . Para $k_F \mathbf{R}$ pequeñas esto conduce a $\sim \frac{-|I_{dir}|^2}{3k_F \mathbf{R}_{ij}}$, entonces el ordenamiento es ferromagnético. Por otra parte para $k_F \mathbf{R}$ grandes, la interacción es de largo alcance y tiene dependencia oscilatoria con la distancia entre los momentos magnéticos.

Trabajos reportados anteriormente, han demostrado que la estructura magnética de los borocarburos cuaternarios está gobernada por el acoplamiento de los iones de tierras raras. El mecanismo dominante mediante el cual se da el acoplamiento entre los momentos magnéticos de los iones de tierras raras (en nuestro caso, Dy^{3+}) es la interacción de intercambio indirecta RKKY [21, 22, 23], lo cual se deduce de la evidencia experimental al presentar T_{cm} altas, del mismo orden que la T_{cs} . Si en contraste, la interacción fuese predominantemente dipolar, la T_{cm} debería ser cercana a 1 K, lo que ciertamente no es el caso que nos ocupa. Así, podemos afirmar que el acoplamiento de los electrones de conducción con los momentos magnéticos locales, da origen a los ordenamientos magnéticos de largo alcance en los RT_2B_2C , presentando un escalamiento de la T_{cm} con el factor de de Gennes [24].

$$T_{cm} \propto (g-1)^2 J_a (J_a + 1) |I_{dir}|^2 \quad (2.8)$$

2.2.2. Ordenamientos magnéticos

En esta sección, se presenta un recordatorio de los ordenamientos magnéticos que pueden estar presentes en un material del grupo RT_2B_2C . Recordemos que el momento magnético de un átomo libre tiene tres orígenes principales: el espín que afecta a los electrones, el momento angular orbital alrededor del núcleo y el cambio del momento orbital producido por la aplicación de un campo magnético. Los dos primeros efectos representan una contribución paramagnética a la magnetización, mientras que la tercera es diamagnética [25].

Paramagnetismo

Una sustancia es paramagnética cuando sus momentos magnéticos son térmicamente desordenados de tal modo que tiene magnetización (M) nula para un campo magnético externo nulo. Si el campo es no nulo, entonces se magnetiza parcialmente en la misma dirección del campo. Así pues, la susceptibilidad magnética ($\chi = \frac{M}{H}$) es positiva, aunque muy pequeña comparada con la unidad. La agitación térmica aumenta con la temperatura y tiende a oponerse el alineamiento del campo magnético. En la Fig. 2.1 se muestra una representación del comportamiento de los dominios magnéticos en una sustancia paramagnética.

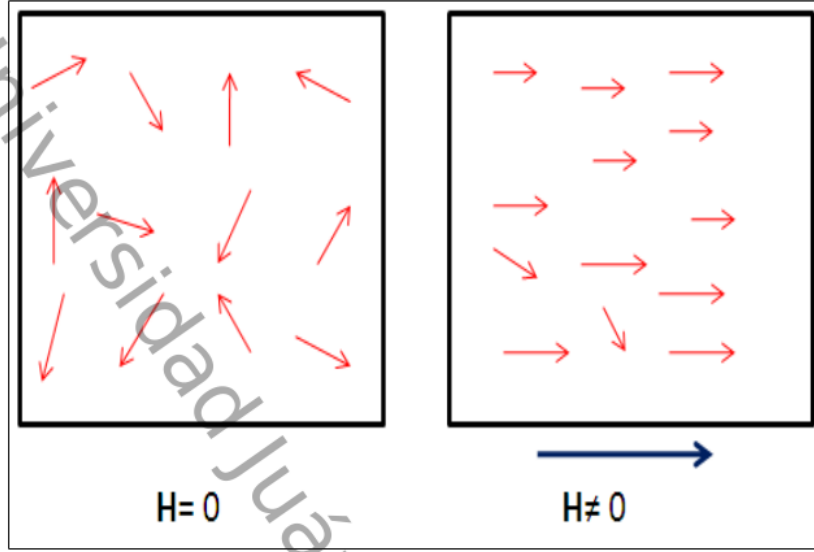


Fig. 2.1: Representación del comportamiento de los dominios magnéticos en un material paramagnético.

Ferromagnetismo

Un cuerpo es ferromagnético cuando posee un momento magnético espontáneo incluso en ausencia de un campo magnético aplicado. El momento magnético espontáneo sugiere que los momentos magnéticos están dispuestos de una manera regular [25].

La interacción directa de los momentos magnéticos y la interacción RKKY (especialmente en los RT_2B_2C) son dos de las causas principales de sus propiedades, siendo el momento magnético de espín quien juega el papel predominante [26].

Experimentalmente, los principales fenómenos asociados a los materiales ferromagnéticos son:

- 1) Magnetización espontánea en ausencia de un campo magnético externo.
- 2) Variación de la magnetización espontánea con la temperatura, alcanzando un máximo en $T = 0$ K y disminuyendo a cero a medida que se acerca a una temperatura crítica T_c , llamada temperatura de Curie.
- 3) Para $T = T_{cm}$ el material experimenta una transición de fase ferromagnética-paramagnética; para $T > T_{cm}$ la susceptibilidad está dada por la ley de Curie-Weiss

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} \quad (2.9)$$

donde θ_p es la temperatura de Curie paramagnética, la cual puede expresarse en términos de la interacción de intercambio indirecta como

$$\theta_p \propto (g - 1)^2 J_a (J_a + 1) |I_{dir}|^2 \sum_n F(2k_F \mathbf{R}_n) \quad (2.10)$$

donde $F(x)$ está dada por la Ec. (2.7).

4) En general, un material ferromagnético, por causa de los dominios magnéticos, no presenta una magnetización espontánea en la misma dirección a lo largo de todo su volumen.

Un ejemplo de arreglo ferromagnético es un cristal, se muestra en la Fig. 2.2 [27]. En los átomos de las tierras raras pesadas (Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb) es posible encontrar ordenamientos de tipo ferromagnético, tales como el mostrado en la Fig. 2.4 (a) [28].

En términos del hamiltoniano de Heisenberg [véase Ec. (2.2)] donde $J=J_{ij}$ ($j=i \pm 1$ átomos vecinos) es la integral de canje que en un material ferromagnético tiene un valor positivo, $\hat{S}_i$ es el espín del átomo i y $\hat{S}_j$ es el espín del átomo j , puede verse que el mínimo de energía se obtiene si los espines atómicos son paralelos entre sí.

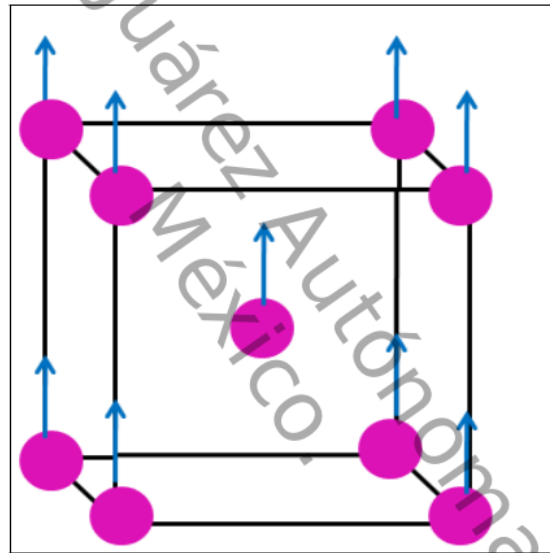


Fig. 2.2: Ejemplo de un ordenamiento ferromagnético en un cristal [27].

Antiferromagnetismo

Un material antiferromagnético es aquel en que los espines de los electrones de los átomos se disponen antiparalelamente con un momento resultante cero por debajo de una temperatura crítica conocida como temperatura de Neel (T_N), que es la temperatura a la cual un material pasa de un estado paramagnético a un estado ordenado antiferromagnéticamente.

Se considera que los materiales antiferromagnéticos están constituidos por dos subredes A y B entrelazadas, cada una de las cuales está magnetizada espontáneamente en una dirección. Si el momento de la red A es igual al momento de la red B,

se cancela la magnetización y de este modo surge el antiferromagnetismo. En estos materiales representa una gran ventaja determinar sus estructuras magnéticas mediante la técnica de difracción de neutrones.

Este tipo de ordenamiento se presenta generalmente en materiales donde se intercalan átomos no magnéticos, tales como oxígeno, carbono o boro, entre iones magnéticos, actuando como agentes intermediarios de acoplamiento. En la Fig. 2.3 se muestran dos de los posibles tipos de ordenamientos antiferromagnéticos en un cristal [27]. En los materiales que presentan este tipo de ordenamiento, la integral de canje $J=J_{ij}$ ($j=i \pm 1$ átomos vecinos), toma un valor negativo, por lo que la energía de canje, presentada en la Ec. (2.2) se ve minimizada cuando los momentos magnéticos próximos de la red de espines quedan antialineados o antiparalelos. La interacción de intercambio indirecta RKKY puede inducir también un estado antiferromagnético como en el caso de RNi_2B_2C ($R=Dy, Ho$).

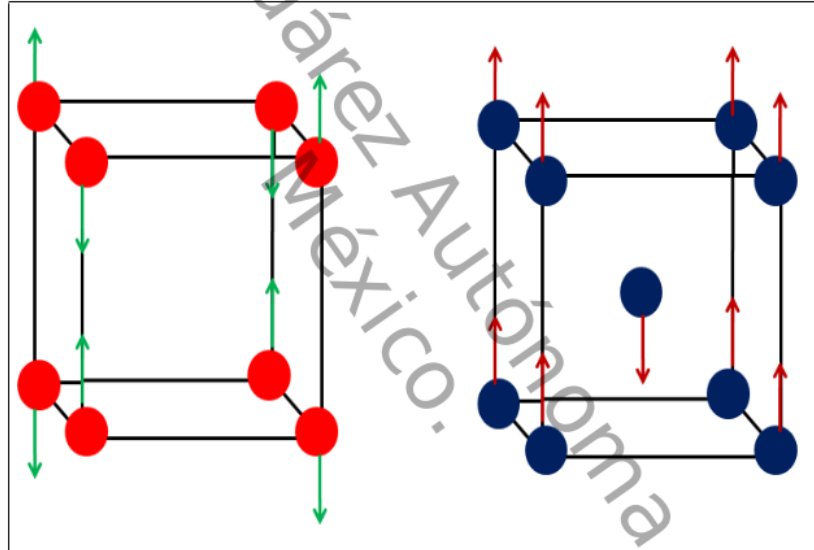


Fig. 2.3: Ejemplo de dos posibles arreglos antiferromagnéticos en un cristal [27].

Ordenamientos helicoidales

Un material posee un ordenamiento magnético helicoidal cuando sus momentos magnéticos se ordenan paralelamente entre sí en un plano, pero la dirección en el plano subsiguiente se encuentra desfasada del anterior en un cierto ángulo. En la Fig. 2.4 (b) [28] puede observarse un ejemplo de ordenamiento de tipo helicoidal presente entre los momentos de las tierras raras pesadas.

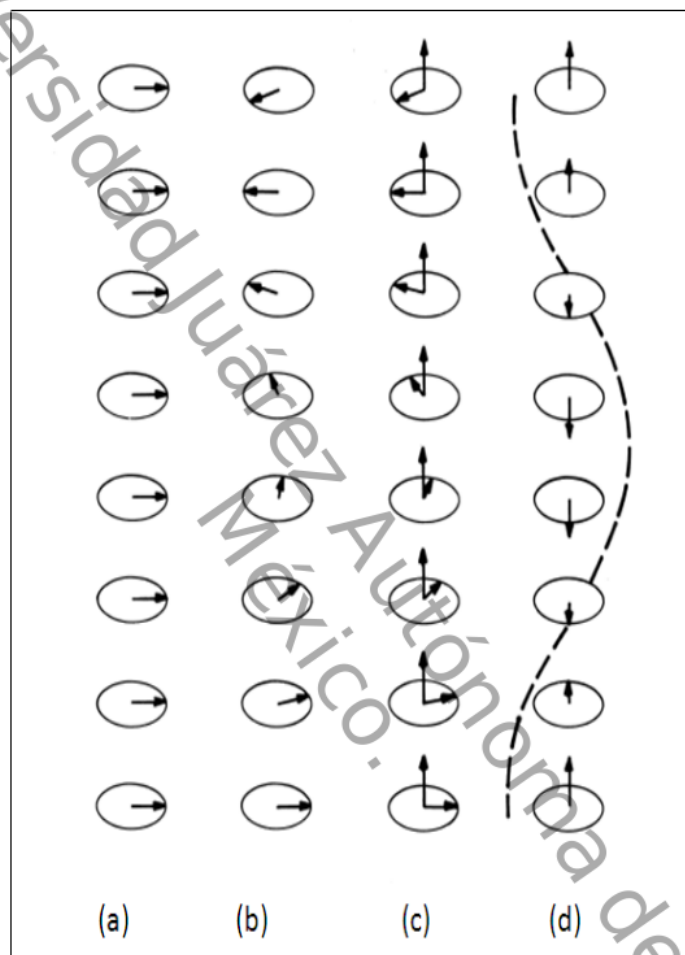


Fig. 2.4: Tipos de estructuras magnéticas de las tierras raras pesadas. a) Ferromagnética, b) Helicoidal, c) Cónica, d) Spin density wave [28]. Cada círculo representa un plano de momentos ferromagnéticos alineados a lo largo del eje c . Los vectores pequeños representan la dirección de los momentos gigantes contenidos en cada plano.

2.2.3. Orbitales atómicos $3d$ y $4f$

En el presente trabajo, se ha realizado investigación en compuestos que contienen un átomo de transición y un átomo de la serie de los lantánidos. Es interesante mencionar el hecho de que, en su estado elemental, el Ni y el Co son átomos magnéticos, sin embargo, en los RT_2B_2C su magnetismo se ve inactivado, hecho atribuido a efectos de campo cristalino (CEF) (véase la sección siguiente). Los átomos de transición con los que se realizó el presente trabajo (Ni y Co), poseen una configuración electrónica $[Ar] 4s^2, 3d^8$ y $[Ar] 4s^2, 3d^7$ respectivamente, siendo el Ni el más estable desde el punto de vista energético, hecho que puede ser apreciado en la Fig. 2.7 [29].

Los orbitales atómicos $3d$, mostrados en la Fig. 2.5 [30], son de menor energía que los orbitales $4f$, sin embargo, son más externos que estos últimos, por lo que su influencia en la densidad de estados (DOS) al nivel de Fermi (N_F) de los RT_2B_2C es más importante que la de los electrones $4f$, modificando de este modo la estructura electrónica del material cerca del nivel de Fermi y, de este modo, la mayoría de las propiedades magnéticas, térmicas y de transporte.

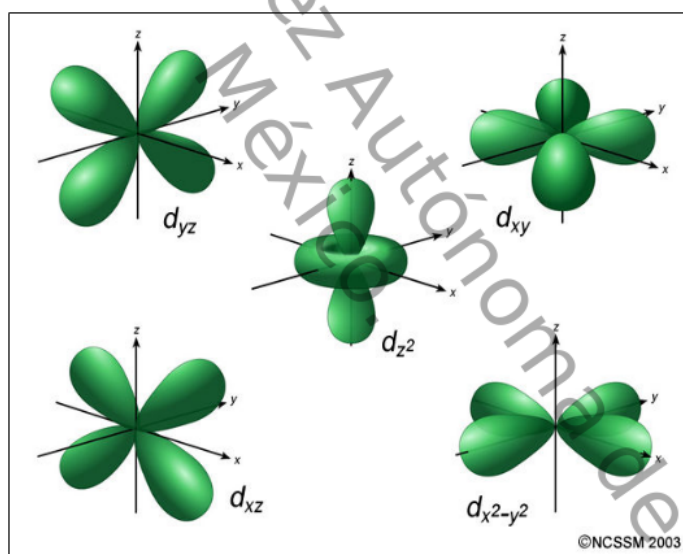


Fig. 2.5: Orbitales atómicos $3d$ [30].

Como fue mencionado en la introducción de este trabajo, los RT_2B_2C contienen un átomo de la serie de los lantánidos, por lo que es importante mencionar algunas características de este tipo de átomos. Se consideran lantánidos a los átomos que tienen orbitales $4f$ parcial o completamente llenos, del La (aunque este no posee orbitales $4f$) al Lu (orbitales $4f$ completos). La forma de estos orbitales puede observarse en la Fig. 2.6 [31]. Recordemos que se trata de orbitales internos, que no superponen con otros orbitales y por lo tanto no generan enlaces (excepto en

el caso de Ce, Eu e Yb), estando protegidos muy efectivamente de la influencia de capas externas por los orbitales $5s^2$ y $5p^6$. Es por ello que los estados que se originan desde las diversas configuraciones $4f^n$ sólo son ligeramente afectados por el medio que rodea a los iones y permanecen prácticamente invariables para determinado ion en todos sus compuestos. Las constantes de acoplamiento de espín-órbita son bastante grandes. Esto tiene por consecuencia que, salvo unas cuantas excepciones, los iones lantánidos posean estados fundamentales con un sólo y bien definido valor del momento angular total J_a , cuyos valores para cada uno de estos elementos puede ser encontrado en la Tabla (2.1).

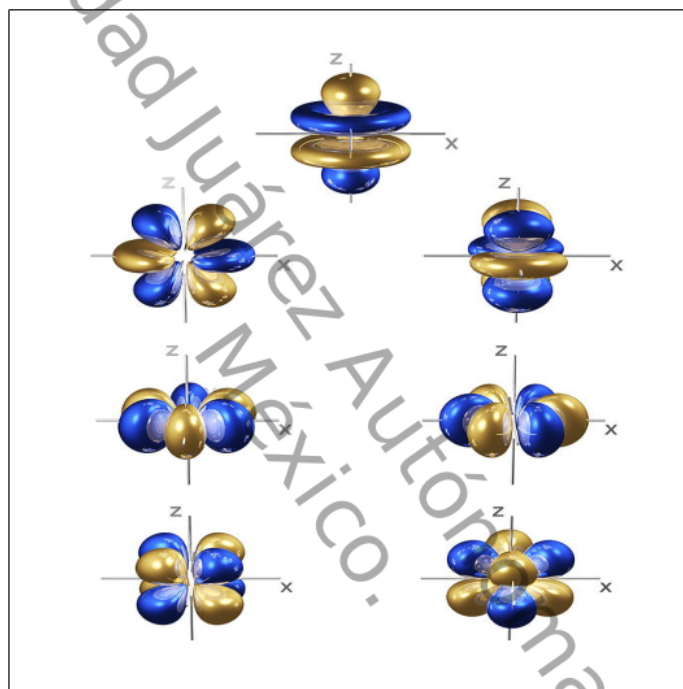


Fig. 2.6: Orbitales atómicos $4f$ [31].

Dado que la diferencia electrónica entre los lantánidos se da en una capa interna, resulta complicado diferenciar unos de otros. Además, es importante recordar el hecho de que el radio atómico de los lantánidos, disminuye conforme aumenta el número atómico, situación conocida como contracción de los lantánidos y que tiene importantes consecuencias en la evolución de las propiedades estructurales y magnéticas de los RT_2B_2C , hecho que podrá ser observado en la sección de Resultados y Discusión. En particular, en este trabajo ha sido empleado Dy, cuya configuración electrónica es $[Xe]4f^{10}, 6s^2$, con un estado de oxidación Dy^{3+} . Cabe mencionar que el Dy es un buen absorbedor de neutrones, siendo su uso en reactores nucleares su principal aplicación.

Por último, es importante señalar que existe una relación entre la T_{cm} [véase

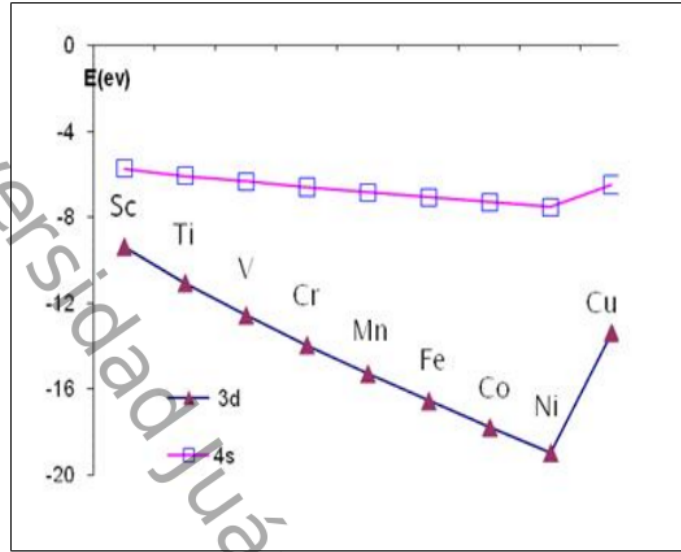


Fig. 2.7: Comparación energética entre los orbitales 3d y 4s para los átomos de transición del primer periodo [29].

la Ec. (2.8)] de los lantánidos más pesados con el factor de de Gennes; dicha relación fue demostrada por P. de Gennes [24] utilizando un Hamiltoniano de tipo Heisenberg para el intercambio indirecto y está dada por

$$dG = (g - 1)^2 J_a (J_a + 1) \quad (2.11)$$

donde g es el factor de Landé

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S + 1) - L(L + 1)}{2J_a(J_a + 1)} \quad (2.12)$$

S = momento angular de espín, L =momento angular orbital y J_a es el momento angular total del ion lantánido, de acuerdo a las reglas de llenado de Hund. En la Tabla (2.1) [28], se presentan los valores de L , S , J_a , g y dG para cada ion lantánido.

El escalamiento de T_{cm} con dG ha sido mencionado en la Introducción de este trabajo y puede observarse en la Fig. 1.1. Por último, aunque la influencia de la variación del átomo lantanoide a la estructura electrónica del material no resulta relevante, las propiedades magnéticas del mismo están íntimamente relacionadas con el factor de Landé y el factor de de Gennes, es decir, la influencia es debida al acoplamiento espín-órbita de la tierra rara y con la interacción entre los iones R^{3+} , gobernada por los electrones de valencia del átomo de transición.

$4f$	ion R^{3+}	L	S	J_a	g	dG	μ_{ef}	μ_{sat}
0	La	0	0	0	-	-		
1	Ce	3	1/2	5/2	6/7	0.18	2.54	2.14
2	Pr	5	1	4	4/5	0.80	3.58	3.20
3	Nd	6	3/2	9/2	8/11	1.84	3.62	3.27
4	Pm	6	2	4	3/5	3.20	2.68	2.40
5	Sm	5	5/2	5/2	2/7	4.46	0.85	0.71
6	Eu	3	3	0	-	-	7.94	7.0
7	Gd	0	7/2	7/2	2	15.75	7.94	7.0
8	Tb	3	3	6	3/2	10.50	9.72	9.0
9	Dy	5	5/2	15/2	4/3	7.08	10.65	10.0
10	Ho	6	2	4	5/4	4.50	10.61	10.0
11	Er	6	3/2	4	6/5	2.55	9.58	9.0
12	Tm	5	1	6	7/6	1.17	7.56	7.0
13	Yb	3	1/2	4	7/2	0.32	4.54	
14	Lu	0	0	0	0	0	0	-

Tabla 2.1: S , L , J_a , g , dG , μ_{ef} , μ_{sat} para los diferentes elementos de tierras raras [27, 28].

2.2.4. Campo eléctrico cristalino (CEF) y reducción de μ_{ef} y μ_{sat}

En los compuestos RNi_2B_2C y RCo_2B_2C , tanto el Ni como el Co no presentan contribuciones al momento magnético total del sistema, ya que al calcular el momento efectivo y de saturación, este se reduce al aportado únicamente por el ion lantánido R^{3+} . En general, se ha observado que estos momentos no son iguales al valor dado por un átomo R^{3+} libre [véase la Tabla (2.1)]. Este hecho ha sido atribuido a un apantallamiento del momento magnético del átomo de transición T .

La teoría del campo eléctrico cristalino trata de describir el efecto del campo eléctrico generado por los iones vecinos en las energías de los orbitales de valencia de un ion en un cristal. Surgió como un intento por explicar las interesantes propiedades que exhiben los átomos de transición, tales como sus propiedades magnéticas, sus diversas geometrías y su gran variedad de colores. Dicha teoría fue propuesta en 1929 por Hans Bethe tras lo cual fue mejorada con varias modificaciones formuladas por John Hasbrouck van Vleck [32] en 1935. La idea básica es que un ion libre colocado dentro de un sólido cristalino siente la presencia de un campo electrostático originado por las cargas de átomos vecinos. Así, el estado base de energía de los iones magnéticos será influenciado por este campo electrostático que es conocido como campo eléctrico cristalino (CEF-Crystal Electric Field). Uno de los efectos más notables del CEF es la reducción o total apantallamiento del momento magnético de los iones R^{3+} en los borocarburos RT_2B_2C , por lo que es importante dar una idea general sobre la forma en que este

campo puede ser cuantificado.

Generalmente, la teoría del campo eléctrico cristalino puede ser entendida asumiendo dos conceptos:

- a) Las formas geométricas de los orbitales $4f$ (de los cuales hay siete, a saber: $fz^3, fxz^2, fyz^2, fx(x^2 - 3y^2), fy(y^2 - 3x^2), fxyz, fz(x^2 - 3y^2)$ (véase Fig. 2.6).
- b) La repulsión coulombiana entre cargas con igual signo.

A continuación se presenta un bosquejo general de la forma en que el efecto de CEF puede ser obtenido de mediciones experimentales.

Según la teoría, el Hamiltoniano de CEF para los iones de tierras raras está dado por

$$H_{CEF} = -|e| \sum_{i,j} V_j(r_{ij}) \quad (2.13)$$

donde $V_j(r_{ij})$ es el potencial Coulombiano de los vecinos en la posición j -ésima, experimentado por un electrón $4f$ en la posición r_i . Efectuando las transformaciones matemáticas correspondientes [33], se tiene que el Hamiltoniano de CEF puede ser reescrito como

$$H_{CEF} = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m \quad (2.14)$$

donde B_n^m son los coeficientes de campo cristalino (coeficientes de Stevens) y O_n^m son los operadores de Stevens. Para el caso de una simetría puntual tetragonal I_4/mmm de un ion R , como ocurre en los RT_2B_2C , el Hamiltoniano de campo cristalino está dado por [34]

$$H_{CEF} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_4^4 O_4^4 \quad (2.15)$$

Los valores de B_n^m también dependen del ion de tierras raras. En general, para la obtención de estos valores son necesarias mediciones de dispersión inelástica de neutrones o medidas termodinámicas en un amplio espectro de temperaturas y campos. Con frecuencia, como ocurre en el caso de los RT_2B_2C , el término $B_2^0 O_2^0$ es dominante y suficiente para la determinación de la dirección del momento magnético. Uno de los procedimientos experimentales para obtener el valor de B_2^0 es el uso de la anisotropía obtenida de la susceptibilidad magnética de un monocristal; en este caso, B_2^0 puede ser evaluado usando la siguiente Ec. [35]:

$$B_2^0 = \frac{10}{3(2J_a - 1)(2J_a + 3)} (\theta_{\perp} - \theta_{\parallel}) \quad (2.16)$$

donde J_a es el momento angular total de la tierra rara, y $\theta_{\perp} - \theta_{\parallel}$ son las temperaturas de Curie-Weiss cuando los monocristales están expuestos a campos magnéticos perpendiculares y paralelos al eje c , ($H \perp c, H \parallel c$). Se ha verificado experimentalmente que para valores de B_2^0 positivos, los momentos se ubican en el plano a - b , es decir, perpendiculares al eje c , como ocurre en los sistemas $DyNi_2B_2C$ [3] y $DyCo_2B_2C$ [36], mientras que para valores B_2^0 negativos los momentos están orientados paralelamente al eje c , como ocurre en el sistema $TmNi_2B_2C$ y $TmCo_2B_2C$ [3, 37, 38]. Dado que el sistema estudiado en nuestro trabajo es

$\text{Dy}(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{B}_2\text{C}$, esperamos que los momentos estén orientados perpendicularmente al eje c .

Los demás parámetros pueden ser obtenidos mediante la dispersión inelástica de neutrones, por desdoblamiento cuadrupolar o por medidas de calor específico a altas temperaturas. El desdoblamiento inducido por el campo cristalino en el momento angular J_a del ion R en las series $R\text{Co}_2\text{B}_2\text{C}$ sobre la T_{cm} es sustancial y está relacionado con el parámetro de campo cristalino B_2^0 mediante [13, 39]:

$$T_{cm} \propto \frac{dG \left(\sum_{J_z} J_z^2 \exp(-3B_2^0 J_z^2 / T_{cm}) \right)}{\left(\sum_{J_z} \exp(-3B_2^0 J_z^2 / T_{cm}) \right)} \quad (2.17)$$

donde dG es el factor de de Gennes, J_z es la componente z del momento angular total J_a y T_{cm} la temperatura de transición magnética.

2.2.5. Evolución térmica de la magnetización

En general, los materiales ferromagnéticos, por debajo de T_{cm} presentan un momento magnético espontáneo en ausencia de un campo magnético aplicado. En la mayoría de los casos, la interacción directa o indirecta (como en nuestro caso) de los momentos magnéticos es la principal causa de sus propiedades, siendo el momento magnético de espín quien juega el papel predominante. La magnetización espontánea implica una interacción de largo alcance, estableciendo un orden magnético entre los momentos magnéticos dentro de un dominio. Para obtener una descripción fenomenológica de la magnetización espontánea, Weiss supuso la existencia de un campo molecular H_m que actúa en cada momento magnético, siendo proporcional a la magnetización M , de la forma

$$H_m = \kappa M \quad (2.18)$$

donde κ es la constante de Weiss. Consideremos un sólido conteniendo N átomos por mol, con un momento angular total J_a . Entonces, de acuerdo con la teoría cuántica del paramagnetismo [27]:

$$M(H, T) = Ng\mu_B J_a B_J(x) \quad (2.19)$$

donde B_J es la función de Brillouin, dada por

$$B_J(x) = \frac{2J_a + 1}{2J_a} \coth\left(\frac{2J_a + 1}{2J_a}x\right) - \frac{1}{2J_a} \coth\left(\frac{1}{2J_a}x\right) \quad (2.20)$$

y

$$x = \frac{g\mu_B J_a (H_{ext} + \kappa M)}{k_B T} \quad (2.21)$$

siendo g el factor de Landé (Ec. (2.12)), k_B la constante de Boltzman y μ_B el magnetón de Bohr.

La Ec. (2.21) describe el caso general en que un material está bajo la influencia de un campo H_m más un H_{ext} . Cuando la interacción magnética está ausente o es muy pequeña, tenemos un material paramagnético ($\kappa H \ll H_{ext}$ y $x \approx \frac{g\mu_B J H_{ext}}{k_B T} \ll 1$); bajo estas condiciones, $B_J(x)$ puede ser aproximada a:

$$B_J(x) \approx \frac{J_a + 1}{3J_a} x \quad (2.22)$$

Sustituyendo la Ec. (2.22) en la Ec. (2.19), se llega a la ley de Curie para la susceptibilidad paramagnética

$$\frac{M(H, T)}{H_{ext}} = \chi_P = \frac{Ng^2\mu_B^2 J_a(J_a + 1)}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (2.23)$$

donde C es la constante de Curie. El momento efectivo μ_{ef} está dado entonces por:

$$\mu_{ef} = g [J_a(J_a + 1)]^{1/2} \quad (2.24)$$

Para materiales paramagnéticos con interacciones ($\kappa M \neq 0$) tenemos la ley de Curie-Weiss

$$\chi = \frac{M(H, T)}{H_{ext}} = \frac{N\mu_{ef}^2}{3k_B(T - \theta)} = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.25)$$

donde θ es la temperatura de Curie-Weiss, siendo positiva para un material ferromagnético y negativa para un material antiferromagnético.

La componente máxima del momento magnético, asociada a su número cuántico J_a es $g\mu_B J_a$. Así, la máxima magnetización espontánea, conocida como momento de saturación $\mu_{sat}(H_{ext} = 0)$, ocurre cuando $T \rightarrow 0$ ($B_J(x) \rightarrow 1$ cuando $x \rightarrow \infty$); en este caso podemos escribir

$$M(0) = Ng\mu_B J_a \quad (2.26)$$

de modo que la Ec. (2.19) puede escribirse como

$$\frac{M(T)}{M(0)} = B_J(x) = B_J\left(\frac{g\mu_B J_a \kappa M}{k_B T}\right) \quad (2.27)$$

Cuando queremos acompañar la evolución térmica de la magnetización para $T < T_{cm}$, podemos hacer uso de las Ecs. (2.21) y (2.27), así como de métodos gráficos y numéricos para describir $M(T)$ [25]. Para describir el límite cuando $T \rightarrow T_{cm}$, podemos usar la siguiente aproximación:

$$\frac{M(T)}{M(0)} = \left(\frac{k_B T}{Ng^2\mu_B^2 J_a \kappa M}\right)^x \quad (2.28)$$

De la Ec. (2.25) se tiene que, para $T > T_{cm}$:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta}{C} = \frac{3k_B(T - \theta)}{N\mu_{ef}^2} \quad (2.29)$$

Si se realiza un gráfico de $\frac{1}{\chi}$ vs T , la Ec. (2.29) tendrá la forma $y = a + bx$, con $a = \frac{\theta}{C}$ y $b = \frac{1}{C}$; dado que b es la pendiente de la recta y depende directamente de la constante de Curie C , el momento efectivo puede calcularse a partir de la pendiente de la recta obtenida, haciendo uso de la Ec.:

$$\mu_{ef} = \left(\frac{3Ck_B}{N} \right)^{1/2} \quad (2.30)$$

Esto último fue usado para el cálculo de μ_{ef} en la región paramagnética para las muestras estudiadas en el presente trabajo.

2.2.6. Determinación de estructuras magnéticas

Una estructura magnética puede ser descrita como un estado magnéticamente ordenado en el cual la configuración de momentos magnéticos exhibe una correlación de largo alcance y algunas simetrías de traslación (las orientaciones de los momentos de traslación en diferentes celdas unitarias están relacionadas por operaciones de simetría).

Como fue mencionado en la sección 2.2.2., existen diferentes tipos de estructuras magnéticas, como ferromagnética simple (momentos paralelos, todos orientados en la misma dirección), o antiferromagnética simple (momentos orientados antiparalelamente) y los antiferromagnetos complejos, donde cada uno de ellos puede ser conmensurable o inconmensurable [ondas senoidales o ondas de densidad de espín (*SPDW-spin density waves*), helicoides, etc.]

La técnica de difracción de neutrones es una herramienta poderosa que en la mayoría de los casos, permite determinar la estructura magnética de un material; sin embargo, para efectuar un análisis acertado de los difractogramas de neutrones es necesario haber analizado previamente los datos experimentales sobre estructura cristalina y temperaturas de transición magnéticas en los materiales a estudiar.

El momento magnético m_{nj} puede ser expandido usando el análisis de Fourier, de la forma

$$m_{nj} = \sum_k m_{0j}^k \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{nj}) \quad (2.31)$$

donde $\mathbf{R}_{nj}$ es el vector de posición que pertenece a la red de Bravais que identifica el sitio j en la celda unitaria n y $\mathbf{k}$ representa un vector de onda (vector de propagación de estructura magnética), que es elegido de tal modo que pertenezca la primera zona de Brillouin; m_{0j}^k representa la componente del momento magnético en el sitio j de la celda unitaria 0. A partir de esta definición, puede usarse la teoría representacional [40] para hallar la estructura magnética de un material, cuya esencia reside en el hecho de que es posible describir cualquier autofunción en términos de los modos del Hamiltoniano periódico de Bloch

$$m_{nj} = \sum_k m_{0j}^k \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{nj}) = \sum_{k,\nu} C_\nu^k \Psi_\nu^{k,\eta} [\cos(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{nj}) + i(\sin -i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{nj})] \quad (2.32)$$

donde $\Psi_{\nu}^{k,\eta}$ son las funciones base (adaptadas a la simetría) de la representación irreducible Γ_{η}^k que pertenecen a un vector de onda específico $\mathbf{k}$ de la estructura magnética.

No es objetivo de este trabajo extenderse en el trabajo teórico que soporta la determinación de estructuras magnéticas, por lo que a continuación se mencionan los pasos prácticos usados en este trabajo para la determinación de las mismas:

i) Se realiza ND a $T \gg T_{cm}$ (T_{cm} previamente obtenida de mediciones de magnetización y propiedades de transporte) y una segunda medición de ND a $T \ll T_{cm}$.

ii) Se realiza el análisis y refinamiento del difractograma tomado $T \gg T_{cm}$, ya que este sólo presenta la contribución de la estructura cristalina del material.

iii) Asumiendo que la simetría y los parámetros de red de la celda cristalina no son modificados, podemos sustraer el difractograma medido a mayor temperatura del medido a menor temperatura, ya que el segundo es la suma de la contribución nuclear y magnética, por lo que aparecen nuevos picos. Al realizar dicha sustracción, únicamente quedarán los picos correspondientes a la estructura magnética del material; es importante prestar mayor atención a la aparición de picos a bajo ángulo ya que estos son más intensos y confiables en la determinación de la estructura magnética.

iv) Los picos hallados en el paso anterior son analizados a fin de identificar un vector de propagación de estructura magnética acorde con los datos experimentales.

v) Se realiza el refinamiento del difractograma tomado a menor temperatura, incluyendo la posible información sobre la estructura magnética. Mediante prueba y error, usando un software adecuado (en este caso *Fullprof* [41]) es refinada la información estructural y magnética simultáneamente.

2.3. Propiedades térmicas: Calor específico

El calor específico de una sustancia se define ¹³ como la cantidad de calor que hay que aplicar por unidad de masa para elevar la temperatura de la sustancia en un Kelvin. En la región de temperaturas donde estamos interesados, hay dos contribuciones principales al calor específico de un metal: una contribución debida a los electrones libres (contribución electrónica) que varía linealmente con T , y una contribución debida a las vibraciones de la red cristalina (contribución fonónica) que podría ser aproximada en esta región con un término proporcional a T^3 . La expresión para el calor específico en dicho modelo es

$$C_{Tot} = C_e + C_{ph} = \gamma T + \beta T^3 \quad (2.33)$$

donde [42]

$$\gamma = \frac{4\pi^3 m k_B^2}{h^2} \left(\frac{3NV^2}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.34)$$

y

$$\beta = \frac{12\pi^4 N k_B}{5(\theta_D)^3} \quad (2.35)$$

donde todos los coeficientes tienen sus significados usuales.

A temperatura ambiente la contribución electrónica al calor específico de un metal es insignificante en comparación con la contribución fonónica, sin embargo, a temperaturas muy bajas la situación es la contraria; un gráfico de $\frac{C}{T}$ versus T^2 debería ser una línea recta, por lo que, de su análisis puede obtenerse θ_D y γ . Sin embargo, al tratarse de materiales magnéticos, debe ser tomada en cuenta la contribución magnética al calor específico, siendo la Ec. representativa:

$$C_{Tot} = C_e + C_{ph} + C_{mag} \quad (2.36)$$

donde la contribución magnética depende del tipo de ordenamiento presente en el material.

La contribución ferromagnética al calor específico a bajas temperaturas (temperatura del He-líquido) es proporcional a $T^{\frac{3}{2}}$, por lo que la expresión para el calor específico será [42]:

$$C_{Tot} = C_e + C_{ph} + C_{mag} = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^{\frac{3}{2}} \quad (2.37)$$

En este caso, de un gráfico de $C - C_e - C_{ph}$ versus $T^{\frac{3}{2}}$, tomando en cuenta sólo la contribución magnética, se obtendrá una línea recta, por lo que este es un buen criterio para conocer si un material es ferromagnético o no.

Por otra parte, en el caso de los materiales con ordenamiento antiferromagnético, la contribución magnética al calor específico es [42]:

$$C_{mag} = c_a N k_B \left(\frac{k_B T}{2J'S} \right)^3 \quad (2.38)$$

es decir, varía con el cubo de la temperatura, de la misma forma en que lo hace la contribución fonónica, por lo que resulta muy difícil separar una de otra. En la Ec. (2.38), c_a es una constante que depende del tipo de red, J' es la magnitud de la constante de intercambio, y S es la magnitud del espín. Para temperaturas mucho menores que la T_{cm} , un gráfico de C_{mag} versus T^3 , en caso de ser lineal, indicará que se trata de un material ordenado antiferromagnéticamente. En general, no es fácil separar las contribuciones fonónicas y electrónicas de la contribución magnética. Es de práctica usual, asumir que las contribuciones electrónicas y fonónica pueden ser aproximadas mediante mediciones en una sustancia isomorfa no magnética, en nuestro caso, puede ser tomada del régimen no superconductor de los isomorfos RT_2B_2C ($R=Lu, Y$ o La) con la apropiada normalización de la diferencia de masa. Finalmente, vale la pena agregar que el calor específico para estructuras magnéticas moduladas, tales como RNi_2B_2C ($R=Tb, Er$) es más difícil de analizar ya que no hay una expresión analítica específica para sus contribuciones al calor específico.

La entropía asociada al ion R^{3+} puede ser calculada partiendo del hecho de que la entropía de cualquier sistema en equilibrio termodinámico tiende a cero

en el cero absoluto, entonces $S = 0$, a $T = 0$. Además de que S es finita a altas temperaturas, por lo que en el intervalo $(0, T_0)$ la expresión para la entropía magnética a volumen constante es [42]

$$S_M(T) = \int_0^{T_0} \left(\frac{C_M}{T} \right) dT \quad (2.39)$$

También es conocido que una partícula con espín s tiene $2s + 1$ orientaciones cuantizadas. En un campo magnético H , los niveles tienen diferentes energías, sin embargo en ausencia de campo las energías son iguales y hay una degeneración en el estado del sistema. La entropía correspondiente en este caso es

$$S_M = R \ln(2s + 1) \quad (2.40)$$

Para un estado $s = \frac{1}{2}$ tenemos $S_M = R \ln(2)$, donde $R = 8.314 \text{ J/mol.K}$, de este modo, $S_M(s = \frac{1}{2}) = 5.76 \text{ J/mol.K}$. Para un estado $s = 1$ (triplete), $S_M(s = 1) = 9.13 \text{ J/mol.K}$, mientras que para $s = \frac{3}{2}$ (cuadruplete), $S_M(s = \frac{3}{2}) = 11.53 \text{ J/mol.K}$.

2.4. Propiedades de transporte: Resistividad

Se entiende como propiedades de transporte a aquellas que conllevan transferencia de cantidad de movimiento, materia y energía. Las mediciones de resistividad eléctrica se encuentran dentro de esta categoría, ya que involucran el análisis sistemático del movimiento de los electrones dentro de un material.

Se entiende por resistividad a la resistencia eléctrica específica de cada material para oponerse al paso de una corriente eléctrica. La ecuación para calcular la resistividad de un material es

$$\rho = R \frac{A}{L} \quad (2.41)$$

donde ρ es la resistividad, R es la resistencia eléctrica, A es el área de la sección transversal del material y L la longitud del material.

Dependiendo del tipo de material del que se trate, el comportamiento térmico de la resistividad será distinto. En este trabajo en particular, las muestras estudiadas son de tipo metálico y magnético.

Según la aproximación de Matthiessen [43], la resistividad eléctrica total del tipo de nuestras muestras es la suma de las contribuciones residual (ρ_0), fonónica (ρ_{ph}), electrónica (ρ_e) y magnética (ρ_{mag}). Expresada matemáticamente, esta aproximación puede escribirse como

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{ph} + \rho_e + \rho_{mag} \quad (2.42)$$

Experimentalmente, ρ_e no está bien identificada en estos borocarburos y por lo tanto, no será discutida aquí. La resistividad residual está relacionada con los defectos en el material y puede ser cuantificada mediante el cálculo del factor RRR [27], es decir, por

$$RRR = \frac{\rho_{300\text{ K}}}{\rho_{4.2\text{ K}}} \quad (2.43)$$

Si el valor de RRR es alto, indica que la muestra posee una alta pureza, sin embargo, un valor pequeño de RRR puede deberse a defectos en el material o impurezas en los reactivos utilizados.

Por otra parte, de acuerdo a la regla de Nordheim [44], cuando se trata de compuestos donde se realiza la sustitución de un elemento A por un elemento B, la resistividad residual será proporcional a la fracción de sustituyente que esté insertándose. Su expresión matemática es

$$\rho_0 \propto x(1 - x) \quad (2.44)$$

donde x es la fracción de átomos B y $(1 - x)$ es la fracción de átomos A.

Por otra parte, la resistividad fonónica es debida a la interacción de los electrones con las vibraciones de la red (fonones). Esta es bien descrita mediante la ecuación de Bloch-Gruneisen, cuya expresión matemática es:

$$\rho_{ph} = A \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^5 \int_0^{\theta_D/T} \frac{z^5}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})} dz \quad (2.45)$$

donde A es una constante que depende de la velocidad de los electrones en la superficie de Fermi, mientras que la temperatura de Debye está en función de la frecuencia de los fonones (interacción electrón-fonón). Esta contribución tiene dos regiones bien diferenciadas: a muy bajas temperaturas varía con T^5 , mientras que a muy altas temperaturas ($T > \theta_D$) varía con T .

Por último, la contribución magnética a la resistividad está asociada al desorden de espines dentro del mismo. Dekker [45] encontró que la resistividad asociada al desorden de espines está vinculada a la interacción de intercambio indirecta I_{dir} mediante la ecuación:

$$\rho_{mag} = \left(\frac{3\pi N}{\hbar e^2 v_F^2} \right) |I_{dir}|^2 (g - 1)^2 J_a (J_a + 1) \quad (2.46)$$

Por lo anterior, es posible obtener el valor de la interacción de intercambio mediante mediciones de resistividad eléctrica, hecho que es usado en el presente trabajo de investigación.

En la Fig. 2.8 se muestra una curva de resistividad en donde pueden apreciarse las diferentes contribuciones a la resistividad eléctrica de un compuesto $R\text{Co}_2\text{B}_2\text{C}$.

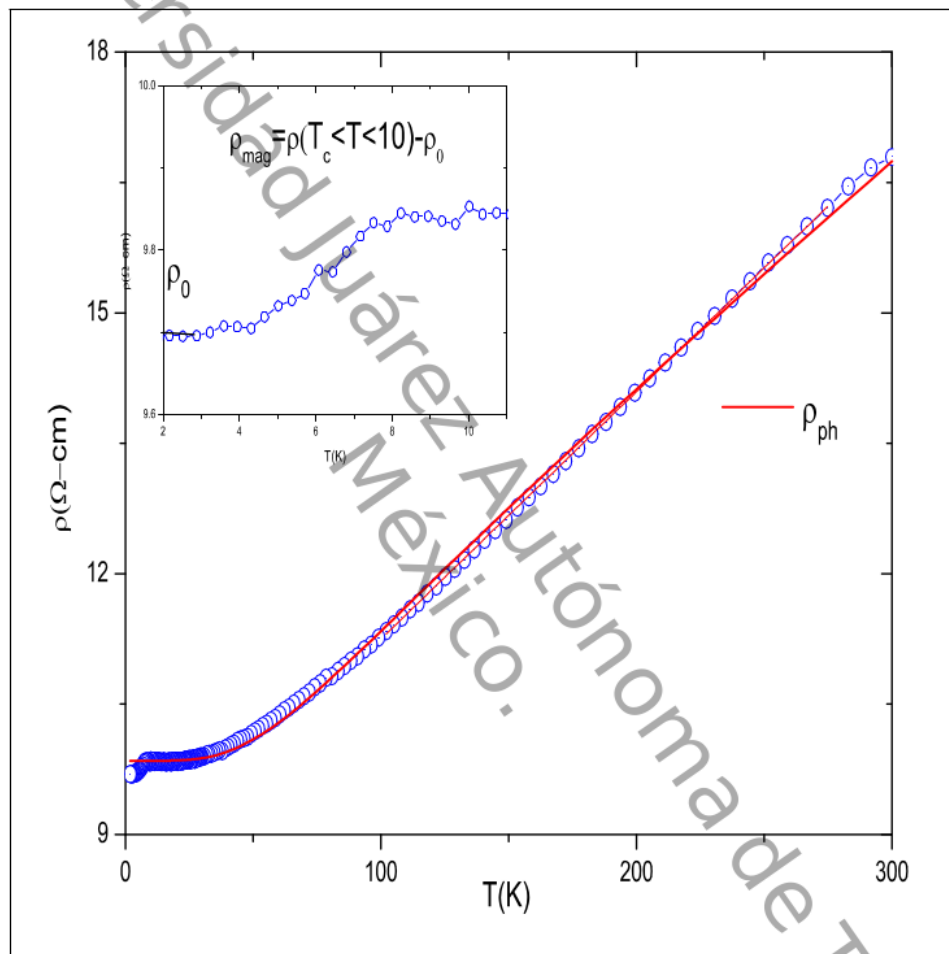


Fig. 2.8: Curva que muestra las contribuciones a la resistividad eléctrica de un compuesto $R\text{Co}_2\text{B}_2\text{C}$. Dichas contribuciones serán discutidas con mayor detalle en la sección 5.4.

Capítulo 3

Características de los compuestos RT_2B_2C

Desde su descubrimiento en la primera mitad de la década de los 90's [4, 7], los borocarburos intermetálicos cuaternarios, de las formas $RTBC$ y RT_2B_2C (R =elemento de las tierras raras, T = átomo de transición), han llamado la atención debido a la diversidad de propiedades que exhiben, tales como comportamiento de fermiones pesados [10], fluctuaciones de valencia [12], ordenamientos magnéticos diversos [3] y coexistencia de superconductividad y magnetismo a temperaturas relativamente altas y del mismo orden de magnitud [2]. Esta última característica fue lo más atractivo de estos materiales, ya que desde el punto de vista de la teoría BCS ambos fenómenos no podían coexistir. Anteriormente, se tenía conocimiento de que en los sistemas RMo_6S_8 , RMo_6Se_8 y RRh_4B_4 la superconductividad y el magnetismo están presentes, con temperaturas de ordenamiento de alrededor de 1 K [46]. Las temperaturas críticas y de ordenamiento de los RT_2B_2C son claramente mayores ($T_{cs} \approx 23$ K en una fase de YPd_2B_2C [4], $T_N \approx 19$ K en $GdNi_2B_2C$ [11]), evidenciando de este modo que la relación entre superconductividad y magnetismo es más fuerte que en los materiales conocidos hasta ese entonces. Además de lo exótico de sus propiedades físicas, los RT_2B_2C poseen la cualidad de ser relativamente fáciles de sintetizar por lo que es posible obtener muestras de alta pureza, incluso monocristales [6, 47].

Estos sistemas poseen una estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo (grupo espacial $I4/mmm$) [4]. Dicha estructura se conserva tanto a temperatura ambiente como a bajas temperaturas, excepto en algunos miembros de la serie ($DyNi_2B_2C$, $TbNi_2B_2C$, $HoNi_2B_2C$) [48], en cuyo caso el material presenta una distorsión en su estructura cristalina a bajas temperaturas pasando a ser ortorrómbico debido a efectos magnetoelásticos. Su estructura cristalina consiste de planos de RC , intercalados con planos de T_2B_2 . En el plano RC , el arreglo cristalino es de tipo $NaCl$, mientras que los planos T_2B_2 son redes bidimensionales con el metal de transición tetraédricamente coordinado por cuatro átomos de Boro. Las posiciones de Wyckoff de los átomos, así como la estructura cristalina de los RT_2B_2C se muestran en la Tabla (3.1) y la Fig. 3.1, respectivamente. La única posición variable es la posición z del B , que depende del ion R^{3+} del que se trate,

así como del átomo de transición T .

Elemento	Sitio de Wyckoff	(x,y,z)
R	2a	(0,0,0)
T	4d	(0,1/2,0)
B	4e	(0,0,z)
C	2b	(1/2,1/2,0)

Tabla 3.1: Posiciones de Wyckoff de la estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo de los RT_2B_2C (grupo espacial $I4/mmm$) [4].

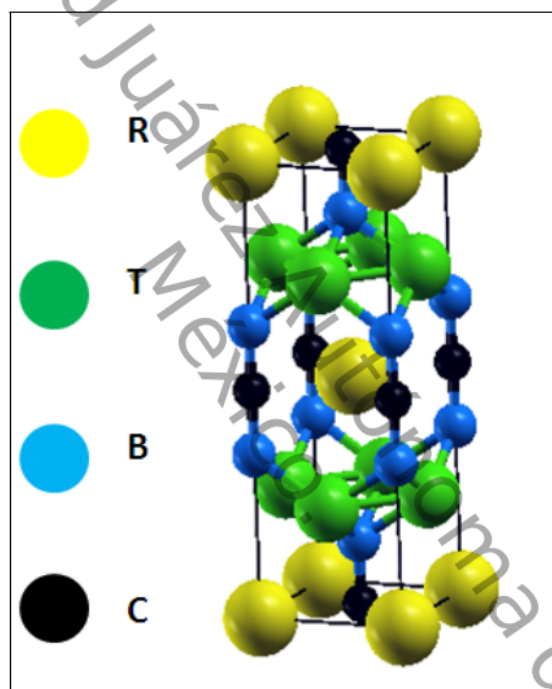


Fig. 3.1: Los borocarburos RT_2B_2C poseen una estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo (grupo espacial $I4/mmm$) [4].

En general, los compuestos RT_2B_2C pueden presentar dos tipos de momentos magnéticos muy distintos. El primero de ellos, cuando se tienen momentos magnéticos localizados como los exhibidos por los iones de tierras raras, cuyos electrones $4f$ (responsables principales de sus propiedades magnéticas) están bien localizados, es decir, protegidos por los electrones $5s^2$ y $5p^6$, siendo considerados en la mayoría de los casos, como iones aislados, aún estando dentro de un cristal. El segundo de ellos consiste en momentos magnéticos itinerantes, como aquellos

presentes en los átomos de tierras raras como Yb o de átomos de transición, cuyos electrones $3d$ (los más externos y responsables del magnetismo) pueden estar deslocalizados.

Por otra parte, como se mencionó en los fundamentos teóricos de este trabajo, según de Gennes [24], la temperatura de ordenamiento magnético de los lantánidos pesados está relacionada con el factor de de Gennes, dado por la Ec. (2.8) y en algunos casos especiales depende del CEF, como fue mencionado en la Ec. (2.17). Dicha relación ha sido observada experimentalmente en los borocarburos RNi_2B_2C : las T_m escalan de forma casi lineal con el factor dG [49]. En contraste con los compuestos RCo_2B_2C cuyas temperaturas de transición magnética no tienen la misma tendencia de escalar con el factor dG [13].

3.1. Efectos de la variación del elemento de tierras raras (R) en las propiedades de los sistemas RT_2B_2C .

Los compuestos RT_2B_2C poseen la propiedad de ser muy similares en su estructura electrónica, no así en sus propiedades magnéticas. Diversas síntesis de estos materiales han sido efectuadas manteniendo el átomo de transición y variando la tierra rara. A continuación, en la Fig. 3.2 [4, 6, 7, 13, 50, 51] se muestran los datos estructurales obtenidos para las series RNi_2B_2C , RCo_2B_2C y RRh_2B_2C .

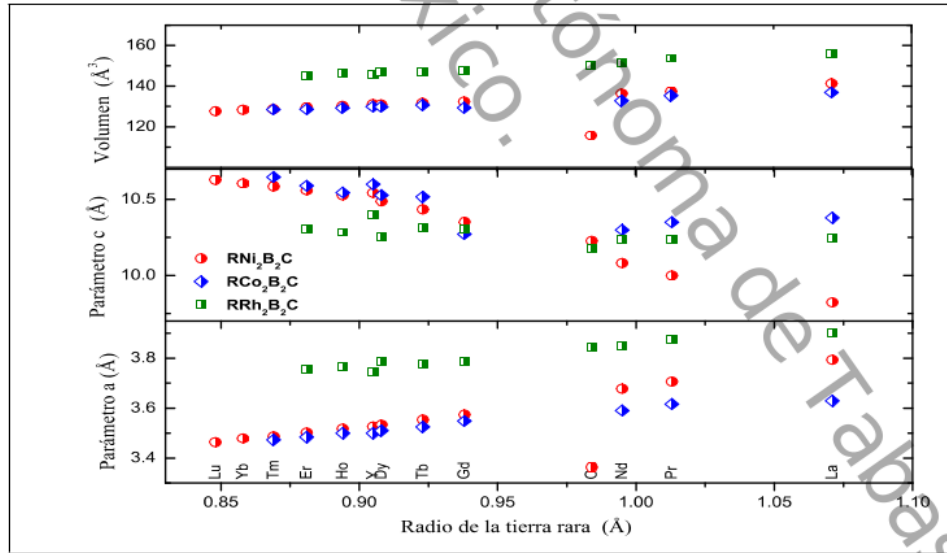


Fig. 3.2: Parámetros de red reportados para RT_2B_2C ($T=Ni$ [3], Co [15], Rh [51]).

Como puede observarse, en las tres series, tanto el parámetro de red a como el volumen de la celda, se incrementan monótonicamente con el radio del ion R^{3+} ,

mientras que el parámetro de red c decrece con el mismo. Este hecho se explica considerando que, al incrementar el radio de la tierra rara, se tiene una mayor repulsión entre ellas de modo tal que el plano RC se elonga, incrementando el parámetro de red a , trayendo consigo que el B se coordine en un ángulo mayor con el átomo de transición, disminuyendo de este modo el parámetro de red c . Los parámetros de red mencionados anteriormente, fueron obtenidos a temperatura ambiente, es decir, no está presente la distorsión ortorrómbica mencionada anteriormente.

Es interesante observar que la sustitución del átomo Rh, con orbitales atómicos $4d$ ($r=1.72$ Å) en lugar de un átomo $3d$ tal como Ni ($r=1.49$ Å) o Co ($r=1.52$ Å) da lugar a una reducción en la tasa de cambio de la evolución de los parámetros de red con el tamaño del átomo de. Esta es una clara demostración de que la variación de los parámetros de red en los compuestos RT_2B_2C (véase la Fig. 3.2) es puramente geométrica [4].

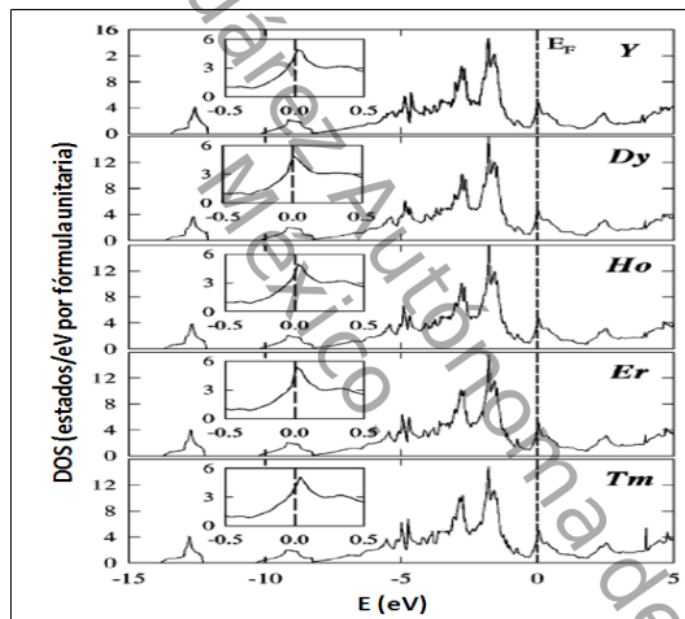


Fig. 3.3: DOS calculada para diferentes RNi_2B_2C ($R=Y, Dy, Ho, Er, Tm$) [52].

En el modelo de bandas rígidas utilizado para el cálculo de DOS, los compuestos isomorfos en los cuales los átomos de tierras raras son cercanos entre sí en la Tabla periódica, se considera que sus átomos contribuyen electrónicamente de manera similar a la estructura electrónica del compuesto. En este caso, la densidad de estados en la vecindad del nivel de Fermi de estos compuestos es similar y el nivel de Fermi simplemente es dislocado y puede ser determinado por la concentración y valencia efectiva de los elementos constituyentes, es decir, la inserción de un ion R^{3+} distinto en la estructura del compuesto influye las propiedades

magnéticas y estructurales del sistema, sin embargo, no modifica en gran medida la estructura electrónica del material. En la Fig. 3.3 [52], se muestra la densidad de estados (DOS) calculada para cinco compuestos $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ ($R=\text{Y}$, Dy, Ho, Er, Tm) pudiendo observarse las casi nulas diferencias en la estructura electrónica del compuesto al variar R^{3+} .

Por otra parte, como ya ha sido mencionado anteriormente en este trabajo, las familia $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ y $R\text{Co}_2\text{B}_2\text{C}$ en particular, exhiben una gran variedad de ordenamientos magnéticos de largo alcance al variar el tipo de R^{3+} , es decir, desde el punto de vista electrónico, la sustitución de ion R^{3+} no reviste una gran modificación en la DOS, sin embargo trae consigo un gran cambio en los parámetros de red y estructura magnética del material.

R	T_{cm} (K)	T_{cs} (K)	Estructura	k	$\mu(\mu_B)$	Dirección
Pr	4.0	-	AF conm	(0,0,1)	0.819	a-b
Nd	4.8	-	AF conm	(1/2,0,1/2)	2.107	a
Gd	19	-	a-axis	(0.55,0,0)	7.0	b
Tb	15	-	a-axis	(0.555,0,0)	7.78	a
Dy	10.6	6.0	AF conm	(0,0,1)	8.47	110
Ho	8.5	8.0	Espiral eje c	(0,0,0.91)	6.70	110
Er	6.1	11.0	SDW eje a	(0.5526,0,0)	7.19	b
Tm	1.53	11.0	LSDW	(0.093,0.093,0)	3.78	c

Tabla 3.2: Propiedades magnéticas de diferentes $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ [3].

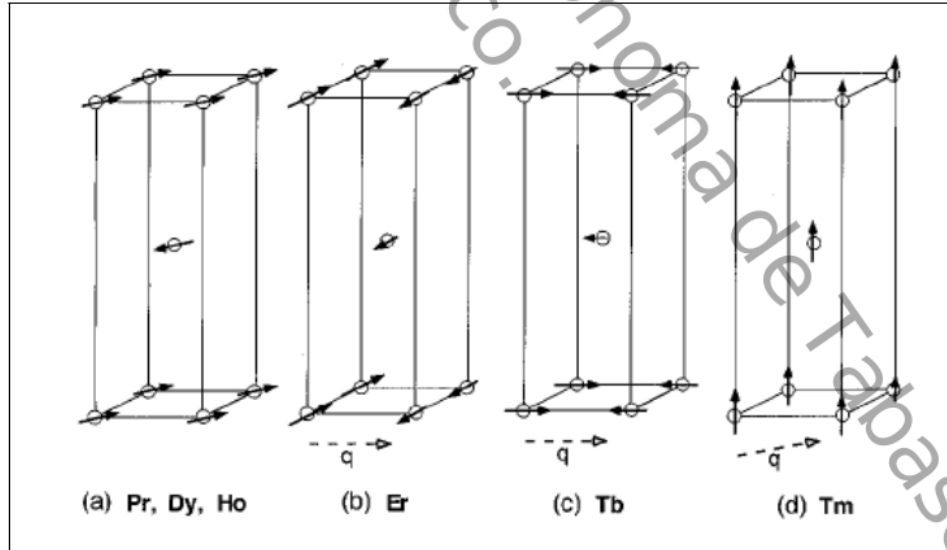


Fig. 3.4: Estructuras magnéticas para diferentes $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$, determinadas mediante difracción de neutrones [3].

En la Figs. 3.4 y 3.5 se muestran las estructuras magnéticas determinadas mediante difracción de neutrones para diferentes RNi_2B_2C [3] y RCo_2B_2C [13], respectivamente. En la Tablas (3.2) y (3.3) se muestran los datos de propiedades magnéticas de diversos RNi_2B_2C , determinadas por Lynn *et al.* [3] y ElMassalami *et al.* [15, 36, 38], respectivamente. Como puede observarse, en la serie RNi_2B_2C la estructura magnética más frecuente es la de tipo antiferromagnético, mientras que en la serie RCo_2B_2C , salvo para $R=Er$, todas las estructuras son ferromagnéticas.

R	T_m (K)	Estructura	k	$\mu(\mu_B)$	Dirección
Tb	6.3	FM	(0,0,0)	7.6	100
Dy	8.0	FM	(0,0,0)	>4.6	110
Ho	5.4	FM	(0,0,0)	7.2	110
Er	4.0	AFM	(1/2,0,1/2)	6.8	010
Tm	0.8	FM	(0,0,0)	~ 1	001

Tabla 3.3: Propiedades magnéticas de diferentes RCo_2B_2C [15].

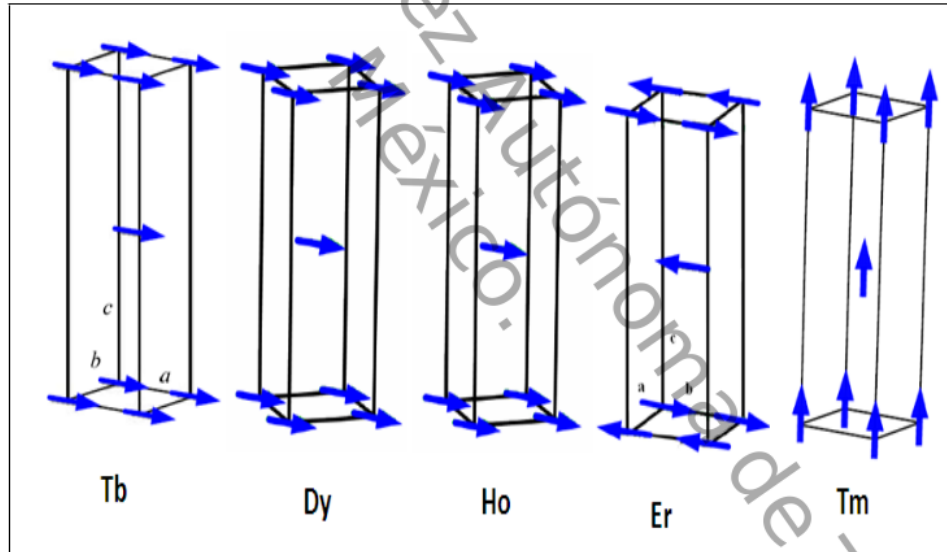


Fig. 3.5: Estructura magnética de diversos RCo_2B_2C , determinadas mediante difracción de neutrones [15].

3.2. Efectos de la variación del átomo de transición (T) en las propiedades de los sistemas RT_2B_2C

La sustitución del átomo de transición en los RT_2B_2C da origen a una modificación de la estructura electrónica del material. En particular, los compuestos RCO_2B_2C cuya estructura cristalina es la misma que para los RNi_2B_2C , no son superconductores aunque presentan ordenamientos magnéticos diversos. Dicha supresión de la superconductividad ha sido atribuida a una menor densidad de estados al nivel de Fermi [53]. Sin embargo, los coeficientes de Sommerfeld de ambas series de compuestos son muy similares [13]. En la Fig. 3.6 [54] puede notarse que los valores de $N(E_F)$ son muy diferentes en los tres compuestos analizados mediante cálculos *ab-initio* (YCo_2B_2C , YNi_2B_2C e YCu_2B_2C), teniendo una mayor densidad de estados al nivel de Fermi el sistema YCo_2B_2C .

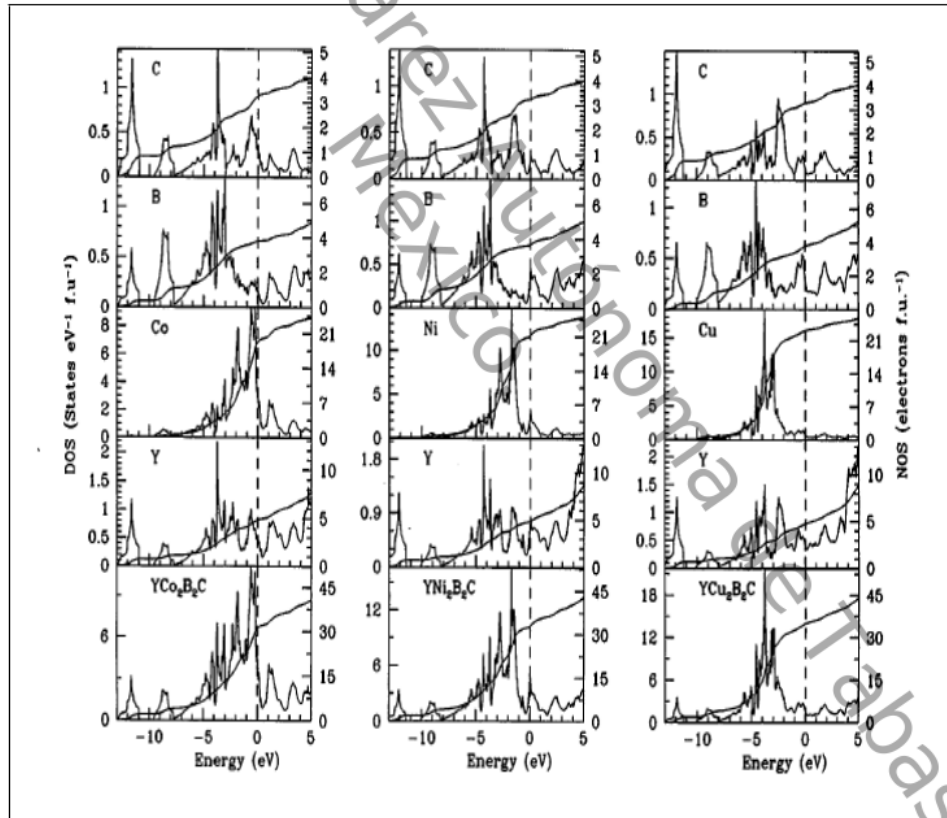


Fig. 3.6: DOS calculada para tres compuestos YT_2B_2C ($T=Ni, Co, Cu$) [54].

Estudios experimentales realizados conservando el ion R^{3+} y variando el átomo de transición han revelado que el parámetro c incrementa monótonicamente con

el radio metálico del átomo de transición, mientras que el parámetro de red a presenta un comportamiento anómalo para $PrCo_2B_2C$. En la Fig. 3.7 se observan los resultados estructurales obtenidos para muestras de PrT_2B_2C ($T=Ni, Co, Pt$) [55].

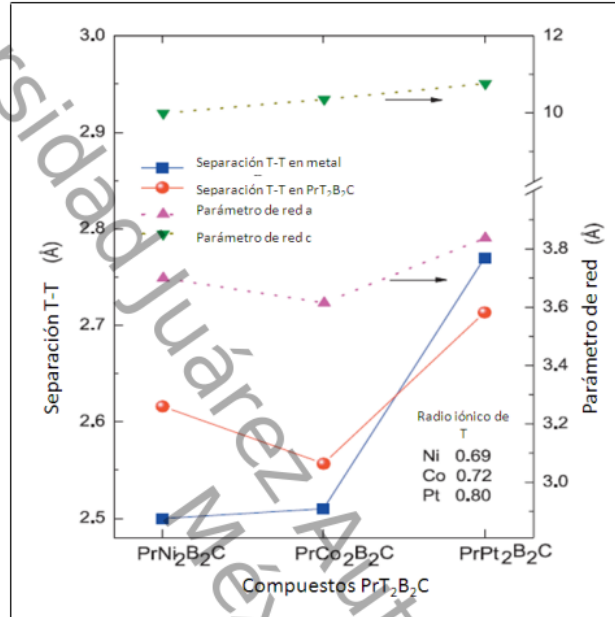


Fig. 3.7: Evolución de propiedades estructurales de PrT_2B_2C ($T=Ni, Co, Pt$) [55].

En la referencia [55] también se encuentran resultados de mediciones de resistividad, (véase la Fig. 3.8 donde puede observarse que al variar el átomo de transición, se conserva el comportamiento metálico de las muestras en el intervalo $25\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$, sin embargo, a $T \leq 25\text{ K}$, el comportamiento electrónico de cada compuesto es distinto, teniéndose grandes similitudes entre $PrNi_2B_2C$ y $PrCo_2B_2C$ (ninguno de ellos superconductor), mientras que para $PrPt_2B_2C$ se observa la transición superconductora en $T \approx 6\text{ K}$.

Por otra parte, los primeros estudios en soluciones sólidas $R(Co_xNi_{1-x})_2B_2C$ ($R=Lu, Tm, Er, Ho, Dy$) fueron efectuados por Schmidt [56] con $0 < x < 0.2$, con la finalidad de indagar el efecto de la inserción de Co en la T_{cs} de los compuestos antes mencionados. Sus resultados mostraron que la T_{cs} disminuía con la inserción de Co, hasta la supresión de la superconductividad para $x=0.2$. Así mismo sus resultados muestran que el parámetro de red a disminuye con la inserción de Co para $R=Er, Ho$ y Dy y se incrementa para $R=Lu, Tm$, mientras que el parámetro de red c disminuye para todas las R . Estudios similares a los de Schdmit han sido efectuados en las soluciones sólidas con estequiometrías $Ho(Co_xNi_{1-x})_2B_2C$ [16] y $Tb(Co_xNi_{1-x})_2B_2C$ [17, 18], con mayores concentraciones de Co. Los resultados de parámetros de red y de estructura magnética se muestran en las Figs. 3.9 y

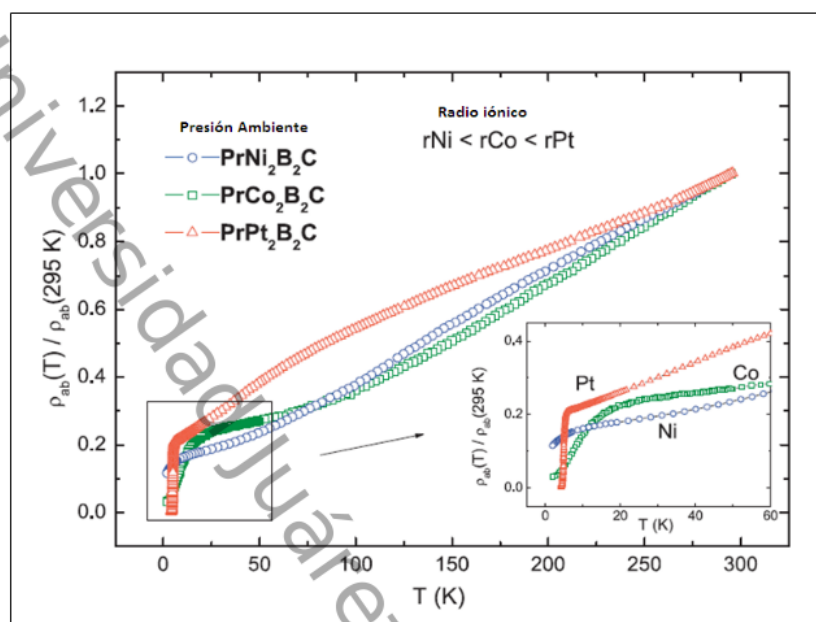


Fig. 3.8: Curvas de resistividad para $\text{PrT}_2\text{B}_2\text{C}$ ($T=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Pt}$) [55].

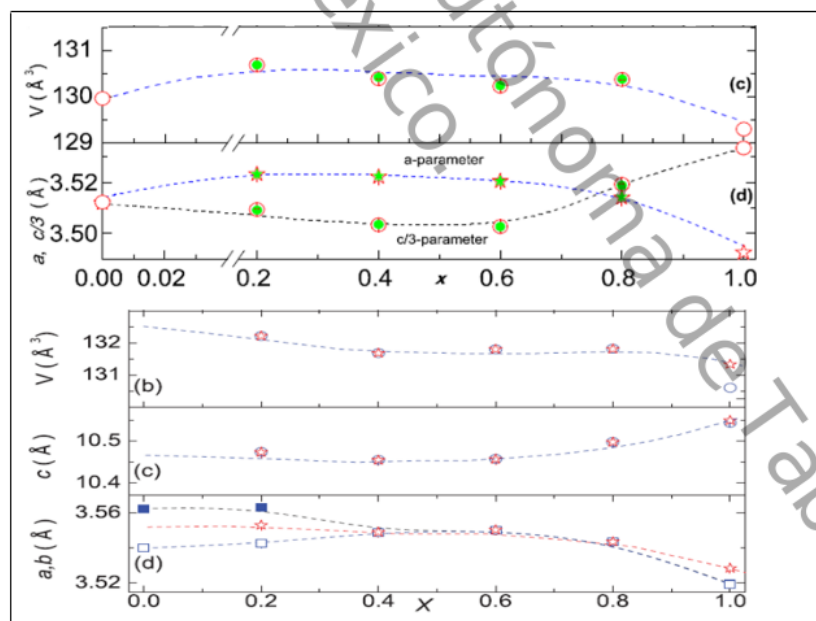


Fig. 3.9: Evolución de los parámetros de red y volumen de las soluciones sólidas $R(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{B}_2\text{C}$ ($R=\text{Ho}$ [16], Tb [17])

3.10. De estos estudios se infiere que la orientación interplanar de los momentos magnéticos de los R^{3+} (en el plano basal se ordenan ferromagnéticamente entre sí) a lo largo del eje z está gobernada por la relación [57, 58]:

$$\mathbf{S}_n = S(\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n), \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n), 0) \quad (3.1)$$

con $\mathbf{S}_n$ =espín del momento local $4f$, S =parámetro de orden (dependiente de T), $\mathbf{k}$ = vector de estructura magnética y $\mathbf{r}_n$ la posición del momento local $4f$.

Como puede observarse, en ambas soluciones, (es decir $\text{Ho}(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{B}_2\text{C}$ [16] y $\text{Tb}(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{B}_2\text{C}$ [17, 18]), la inserción de Co altera las propiedades estructurales y magnéticas del sistema, teniéndose estructuras intermedias para concentraciones porcentuales similares de Ni y Co. Estos estudios previos sirven como base para inferir que la evolución de las propiedades de la solución sólida $\text{Dy}(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{B}_2\text{C}$ puede tener una tendencia similar.

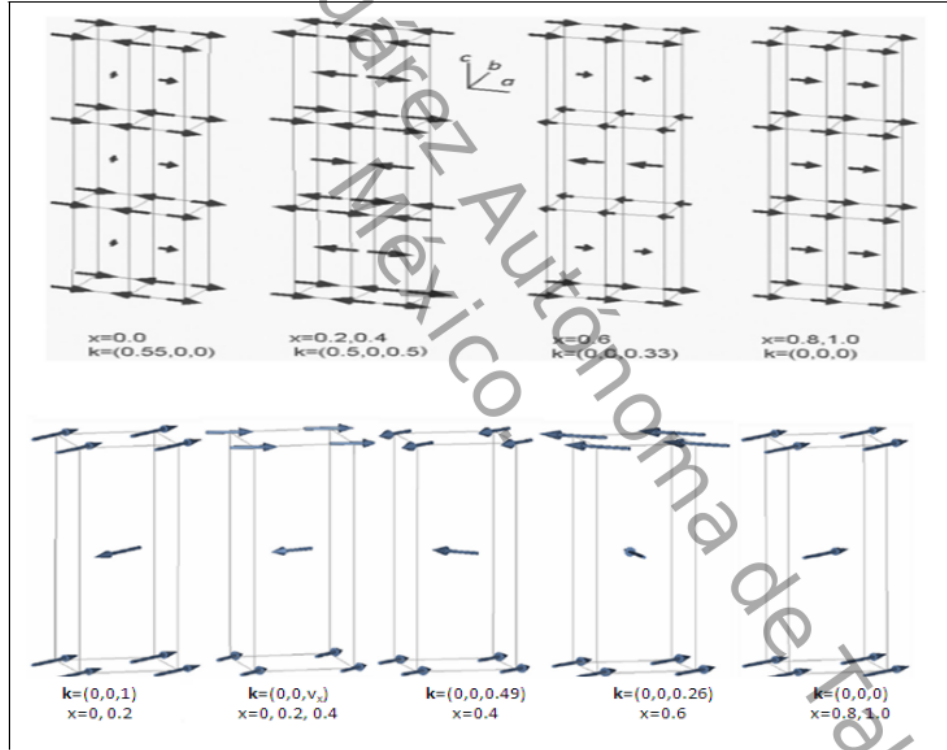


Fig. 3.10: Estructuras magnéticas de las soluciones sólidas $R(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{B}_2\text{C}$ ($R=\text{Tb}$ [17], Ho [16]), respectivamente, determinadas mediante difracción de neutrones.

3.3. $DyNi_2B_2C$ vs $DyCo_2B_2C$

El compuesto $DyNi_2B_2C$ es interesante desde el punto de vista físico debido a que es el único miembro de los borocarburos cuaternarios RT_2B_2C que posee una $T_N \sim 11$ K mayor que $T_{cs} \sim 6$ K [49, 59], es decir, la superconductividad toma lugar en un estado ordenado antiferromagnéticamente; este fenómeno no es muy común, ya que se conocen sólo dos materiales más en los que ocurre: $Er_2Fe_3Si_5$ [60] y $Tb_2Mo_3Si_4$ [61]; sin embargo el $DyNi_2B_2C$ posee una T_{cs} más alta. Uno de los fenómenos más interesantes de aquellos que se presentan en este material, es la supresión de la superconductividad debido a impurezas no magnéticas, tal como lo demuestran los trabajos reportados para $Dy_{1-x}Lu_xNi_2B_2C$ [62], $Dy_{1-x}Y_xNi_2B_2C$ [63] y $Dy_{1-x}La_xNi_2B_2C$ [64]; en este último la superconductividad es suprimida con concentraciones de La tan bajas como $x=0.01$. Estudios realizados mediante espectroscopía Mossbauer muestran indicios de que existe un rompimiento del par debido a impurezas no magnéticas [64].

	Dy	
Magnitud	Co	Ni
a (Å)	3.5099	3.5342
c (Å)	10.5268	10.4878
T_{cm} (K)	8.0	10.6
Modo	FM	AF
k	(0,0,0)	(0,0,1)
$ \mu $	≥ 4.6	8.5

Tabla 3.4: Resumen de propiedades estructurales y magnéticas de $DyNi_2B_2C$ [3] y $DyCo_2B_2C$ [13].

Mediciones de resistividad realizadas a altas presiones (Fig. 3.11) [65] en este compuesto, muestran que T_N es casi independiente de la presión, mientras que la T_{cs} muestra una caída con la presión ($\frac{dT_{cs}}{dP} \sim -0.7$ K/GPa). Dichos resultados han sido interpretados sugiriendo que la superconductividad y el magnetismo en este material no están relacionados, sin embargo, si esto fuese de esa forma el rompimiento del par debido a impurezas no magnéticas resulta difícil de entender.

La influencia de las impurezas no magnéticas en la superconductividad de los RNi_2B_2C magnéticos puede entenderse como sigue: a pesar de que los átomos son no magnéticos, su inserción podría conducir a un rompimiento del enlace magnético, ya que los momentos magnéticos en la vecindad de las impurezas no magnéticas pueden cambiar su orientación con mucho menos energía. Estos momentos actúan como centros de rompimiento paramagnético, justo como describe el modelo de Abrikosov [66].

La estructura magnética del $DyNi_2B_2C$ fue determinada mediante difracción de neutrones [3]. Los momentos de Dy en el plano basal se ordenan ferromagnéticamente entre sí; sin embargo, interplanarmente se ordenan de forma antiferromagnética a una $T_{cm} \sim 10.6$ K. Mediante esta misma técnica fue confirmado que

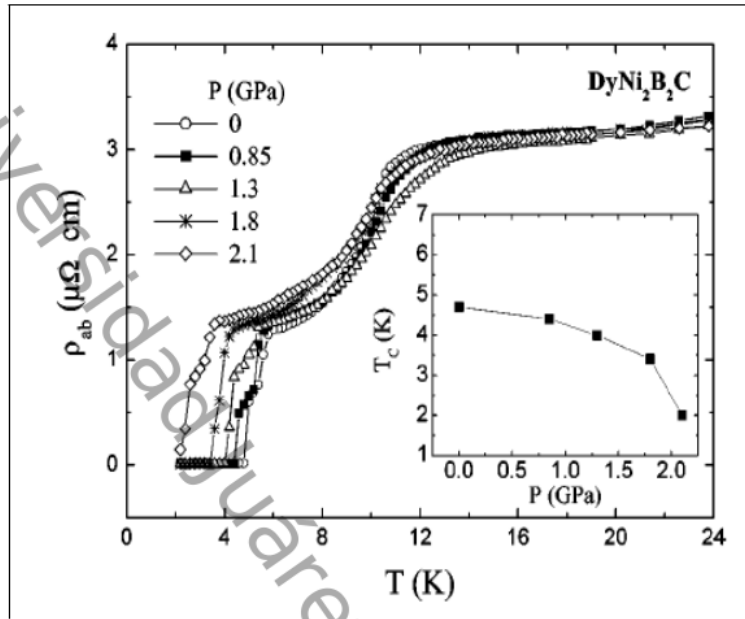


Fig. 3.11: Curvas de resistividad a diferentes presiones para $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [65].

el Ni no aporta momento magnético al sistema [3], siendo solamente la sub red de Dy^{3+} quien aporta al momento magnético del compuesto.

Por otra parte, el compuesto $\text{DyCo}_2\text{B}_2\text{C}$ es un material que presenta un ordenamiento de tipo ferromagnético a una $T_{cm} \sim 8 \text{ K}$ [15]; dicha T_{cm} fue obtenida mediante mediciones de C_{mag} y χ_{dc} , cuyas curvas son mostradas en la Fig. 3.13. No se ha hallado superconductividad en este sistema, al menos hasta 30 mK [13]. La estructura magnética de ambos compuestos se presenta en la Fig. 3.12 [3, 15], mientras que el resumen de sus propiedades magnéticas se muestra en la Tabla (3.4).

La curva de magnetización isotérmica de $\text{DyCo}_2\text{B}_2\text{C}$ en el estado magnéticamente ordenado (véase la Fig. 3.14) muestra un rápido incremento sin ninguna transición metamagnética, indicativo de una polarización forzada de los dominios ferromagnéticos.

El momento magnético saturado obtenido mediante mediciones de magnetización versus campo aplicado fue de $6.2 \mu_B$ (Fig. 3.14). La referencia [15] de la que han sido tomada estas curvas, menciona que hasta 15.5 T no se manifiesta ninguna transición magnética que pueda estar relacionada con la polarización de la subred de Co.

Es interesante observar la gran diferencia en las propiedades electrónicas y magnéticas de estos dos compuestos isomorfos, que sólo difieren en un electrón de valencia del átomo de transición. Es por eso que en este trabajo se investiga la evolución de dichas propiedades considerando al sistema $\text{DyCo}_2\text{B}_2\text{C}$ como la sustitución completa del Ni en la solución sólida $\text{Dy}(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{B}_2\text{C}$.

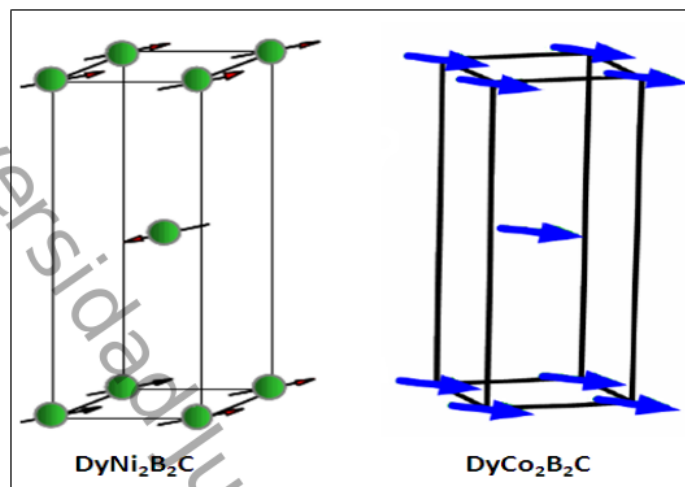


Fig. 3.12: Estructuras magnéticas de $DyNi_2B_2C$ [3] y $DyCo_2B_2C$ [15].

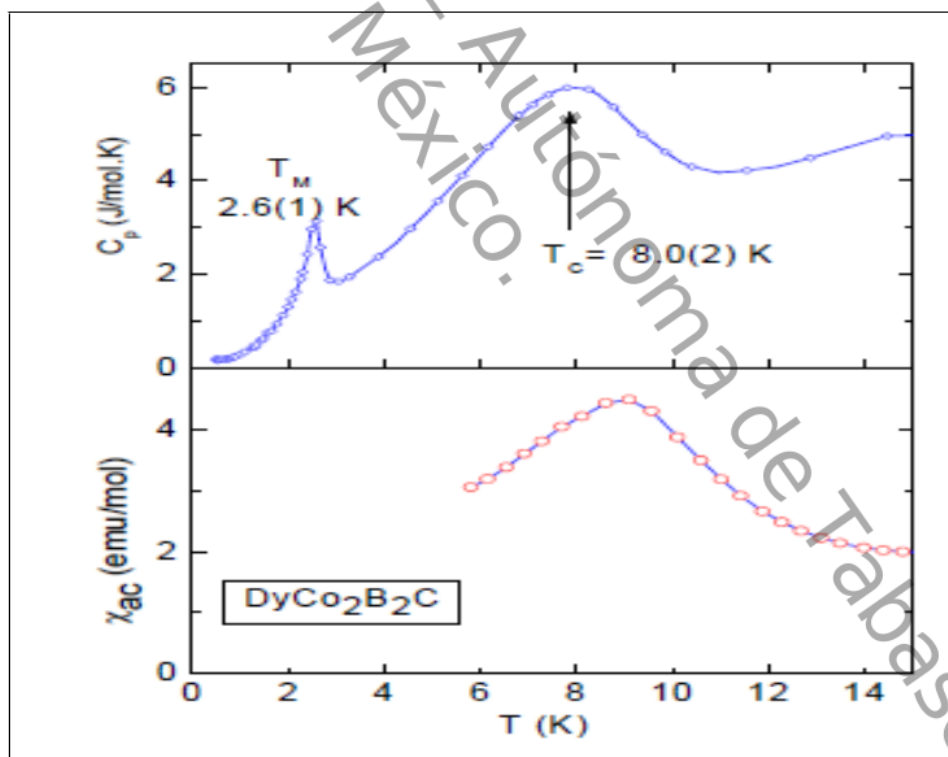


Fig. 3.13: Curvas de C_{mag} y χ_{ac} para $DyCo_2B_2C$ [15].

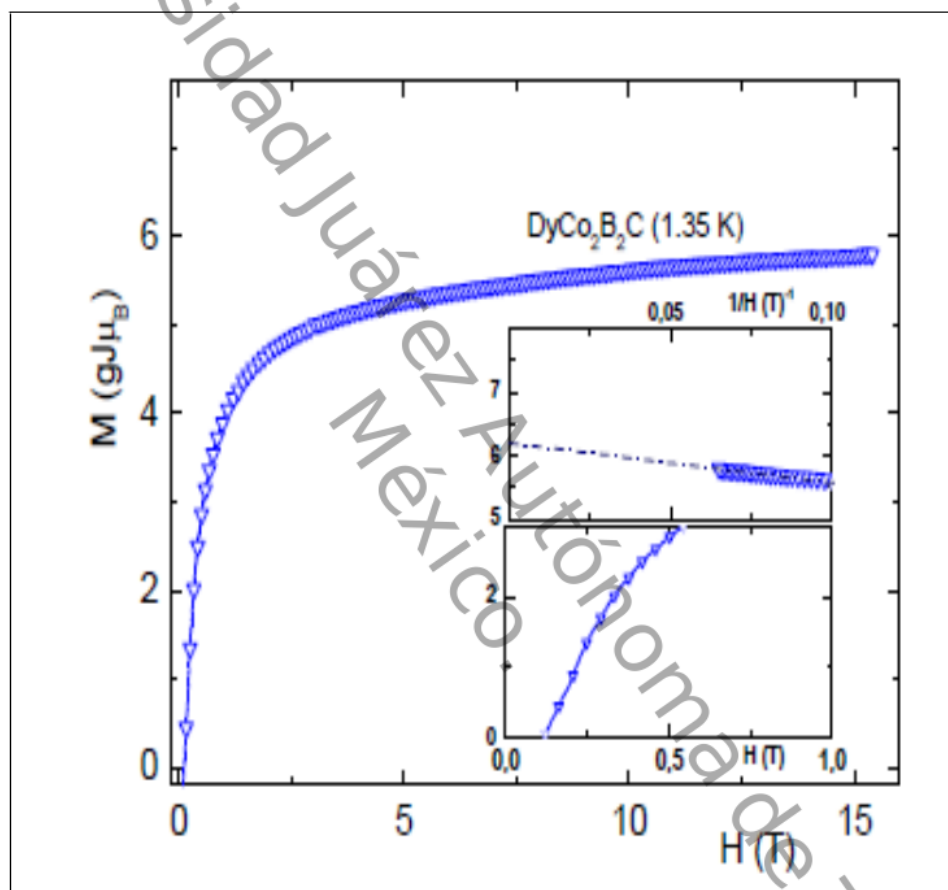


Fig. 3.14: Curvas de magnetización versus campo aplicado para $DyCo_2B_2C$ [15].

Capítulo 4

Procedimientos experimentales

4.1. Síntesis de las muestras

Las muestras de la solución sólida $\text{Dy}(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{B}_2\text{C}$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) fueron sintetizadas en el National Institute of Materials Science (NIMS) de Tsukuba, Japón por los Dres. Mohammed ElMassalami y Hiroyuki Takeya, mediante la técnica de horno de arco eléctrico (*arc-melting*) [67], con atmósfera controlada de Ar, partiendo de diferentes estequiometrías. Después de la síntesis, los compuestos fueron tratados térmicamente con la finalidad de homogeneizarlos, por un intervalo de dos días. Para la verificación de estequiometrías, fue efectuado un análisis elemental en las muestras, confirmandose que la estequiometría es correcta. Cabe mencionar que todas las muestras fueron sintetizadas utilizando ^{11}B para poder efectuar mediciones de difracción de neutrones con una menor absorción (el ^{10}B es un gran absorbedor de neutrones).

4.2. Caracterización estructural

Se realizó DRX a las muestras sintetizadas a fin de confirmar su carácter homogéneo y monofásico. Para dichas mediciones fue utilizado un difractómetro convencional con geometría Bragg-Brentano, con tubo de Cu, $\lambda=1.540560 \text{ \AA}$; el tamaño de paso empleado ($\Delta\theta$) fue de 0.02° , con un intervalo de tiempo de un segundo, en un intervalo angular de 5° a 80° .

Los picos principales de los difractogramas obtenidos mediante DRX fueron indexados mediante el software TREOR90 [68], con la finalidad de confirmar si el compuesto conserva la misma estructura cristalina con la inserción de Co, además de tener una primera aproximación a los parámetros de red del mismo. Los parámetros de red obtenidos fueron tomados como punto de partida para construir el archivo *Sample.pcr*, archivo de control para el paquete computacional *Fullprof* [41] versión Octubre 2013, que junto con el graficador WinPLOTR [69], fue usado para llevar a cabo el refinamiento mediante el método de Rietveld [19] y de este modo refinar los parámetros de red de los compuestos. Junto con la fase principal, fueron indexadas las probables fases parásitas contenidas en las muestras (iden-

tificadas previamente mediante el análisis de los picos principales de las mismas) con la finalidad de determinar si estaban presentes y, de estarlo, el porcentaje en que lo hacían.

Fullprof [41] usa el método de Rietveld [19] para contruir un modelo de difracción que se ajuste al patrón observado de DRX o de difracción de neutrones (ND), basado en múltiples parámetros tanto instrumentales como intrínsecos a la muestra.

El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la celda unitaria, factores térmicos, etc.), microestructural (concentración, tamaño del cristal, etc.) e instrumentales (anchura a la altura media del pico de difracción causada por el instrumento, anchura de las rejillas, longitud de onda usada, etc.).

La función que se minimiza por mínimos cuadrados se denomina residuo S_y y está dada por

$$S_y = \sum W_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2 \quad (4.1)$$

con $y_{i(obs)}$ y $y_{i(calc)}$ las intensidades observadas y calculadas respectivamente, W_i el factor de peso dado a estas intensidades; la sumatoria es sobre todos los picos del patrón de difracción.

La intensidad de un pico de difracción de DRX se calcula usando la Ec.

$$Y_{i,c} = \sum_j y_{i,j} = \sum_j S_j \sum_K L_{k_j} F_{k_j}^2 \phi_{k_j} (2\theta_i - 2\theta_{k_j}) P_{k_j} A + y_{b,i} \quad (4.2)$$

donde $Y_{i,c}$ es la intensidad calculada del pico de difracción, $y_{i,j}$ es la intensidad en el pico i debido a la fase j , S_j es el factor de escala correspondiente a la fase j , k_j presentan los índices de Miller que producen la difracción para la reflexión de Bragg en fase j , L_{k_j} los factores de Lorentz, polarización y factor de multiplicidad, $F_{k_j}^2$ es el factor de estructura de la fase j , $\phi_{k_j}(2\theta_i - 2\theta_{k_j})$ es la función que describe el perfil del pico de difracción centrado en el ángulo de Bragg $2\theta_k$ de la fase j , P_{k_j} es la función que describe la orientación preferencial cuando los cristales de la fase j no se encuentran en forma aleatoria, A es el factor de absorción de la muestra que depende del espesor de la misma y de la geometría del equipo de difracción y $y_{b,i}$ es la intensidad del fondo en el punto $2\theta_i$ del patrón de difracción.

Existen varias funciones para modelar el perfil de un pico de difracción; en este trabajo en particular se utilizó la función Pseudo-Voight, que es una combinación lineal de una función gaussiana y una lorentziana y está dada por

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (4.3)$$

donde, si el parámetro $\eta=0$ la forma del pico es Gaussina, y si $\eta = 1$ es Lorentziana.

Los criterios de ajuste para el refinamiento son los siguientes:

a) **Residuo del patrón pesado (R_{wp}):** Muestra el progreso del refinamiento, ya que contiene la función residuo que está siendo minimizada mediante el

refinamiento **Rietveld**.

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum W_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2}{\sum W_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2} \quad (4.4)$$

b) **Valor esperado (R_{exp})**: Refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción. Está dado por

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum W_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2} \quad (4.5)$$

8

donde N es el número de datos observados, P el número de parámetros a refinar, W_i el peso asignado y $y_{i(obs)}$ la intensidad observada en el paso i .

c) **Bondad del ajuste (χ^2)**: Es el coeficiente entre R_{wp} y R_{exp} . Idealmente, su valor debe estar entre 1 y 1.3.

d) **Residuo del factor de Bragg (R_B)**: Indica la calidad del modelo respecto a los datos cristalográficos de la celda unitaria, veracidad del grupo espacial, parámetros de red, posición de los átomos y número de ocupación de los átomos. Está dado por

$$R_B = \frac{\sum |y_k(obs) - y_k(cal)|}{\sum y_k(obs)} \quad (4.6)$$

donde $y_k(obs)$ es el valor observado de la k -ésima reflexión y $y_k(cal)$ es el valor calculado para la k -ésima reflexión.

Aunque estos parámetros de ajuste son importantes, lo más relevante a tener en cuenta al hacer un ajuste por el método de Rietveld [19] es la concordancia entre los datos observados y el patrón calculado [70].

4.3. Caracterización magnética

Las mediciones de M vs H y χ_{dc} fueron realizadas en dos equipos distintos: un VSM (Vibrating Sample Magnetometer, Magnetómetro de Forner [71]), con condiciones $-10 \text{ KOe} \leq H \leq 10 \text{ KOe}$, $70 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ (véase la Fig. 4.1), así como en un magnetómetro de extracción o de susceptibilidad ac , con condiciones $-90 \text{ KOe} \leq H \leq 90 \text{ KOe}$, $2 \text{ K} \leq T \leq 120 \text{ K}$; dicho equipo es mostrado en la Fig. 4.2.

En el primer caso, el montaje consiste básicamente en una bobina primaria que sirve para la polarización magnética de la muestra, y dos bobinas secundarias para captar la señal de respuesta inducida por la misma [71]. Al aplicar una corriente directa (DC) a la bobina considerada primaria, se genera un campo magnético DC en la muestra. La variación de flujo magnético de la muestra, mientras está vibrando con una frecuencia fija, es registrada por la bobina detectora que envuelve la



Fig. 4.1: Equipo experimental VSM utilizado para mediciones de χ_{dc} , $70 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$.

muestra y el voltaje resultante (que fue inducido en la bobina) es detectado. Para la región de temperatura que fue estudiada, la medición de voltaje es directamente proporcional a la susceptibilidad magnética de la muestras de $\text{Dy}(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{B}_2\text{C}$ y de acuerdo con la siguiente Ec. [72]:

$$V = \left(\frac{1}{\alpha}\right)V_0 f H \chi$$

donde V es el voltaje de la medida, α es el coeficiente de calibración que depende de las características y la geometría de la bobina, V_0 es el volumen de la muestra, f es la frecuencia del campo DC y H es el campo magnético aplicado en el centro de las bobinas. La configuración del magnetómetro de extracción y del susceptómetro ac es similar al VSM, excepto que la variación en el flujo es realizada en alguna de las siguientes dos formas: i) El movimiento de la muestra del centro hacia afuera de la bobina detectora (de tipo extracción) o ii) variando el pequeño campo aplicado con una frecuencia fija f (susceptibilidad ac).

4.4. Medición de propiedades térmicas y resistivas

Se realizaron mediciones de calor específico en un rango de temperatura de $2 \text{ K} \leq T \leq 30 \text{ K}$ en un calorímetro de relajación, y mediciones de resistividad eléctrica mediante el método de 4 puntas [73] en un rango de temperatura de $2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$. En ambos casos, las mediciones fueron efectuadas en muestras en bulto, sin aplicación de campo magnético. El equipo empleado para tales mediciones se muestra en la Fig. 4.4.

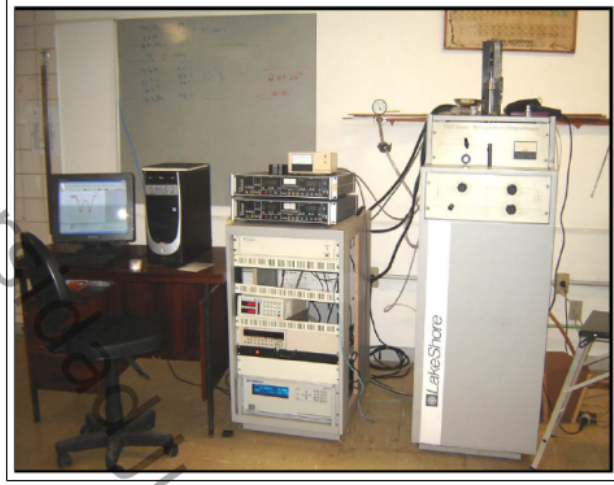


Fig. 4.2: Magnetómetro de extracción usado para mediciones de χ_{dc} ; $0 \leq H \leq 9T$, $2 \text{ K} \leq T \leq 120 \text{ K}$.

El montaje para las mediciones de capacidad calorífica consiste de un porta-muestra, con una base de cobre de masa mínima y conectado termicamente a un calentador y un sensor de temperatura. Este conjunto se encuentra térmicamente aislado del resto del sistema, y es montado dentro de un cilindro al alto vacío, que también actúa como un blindaje de temperatura controlada. El calorímetro de relajación es montado dentro del criostato.

En estas mediciones de calor específico se utilizó el método de pulso adiabático, que consiste en la aplicación de una cantidad de calor producida por una corriente eléctrica en la muestra, en función de la variación de la temperatura. La capacidad calorífica es calculada a partir de la definición termodinámica

$$C(T) = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (4.7)$$

Para obtener la cantidad de calor aplicada, con una fuente de tensión, durante una cantidad de tiempo t , es aplicada una corriente eléctrica en el calentador, generando un voltaje V . Así, por efecto Joule tenemos

$$\Delta Q = VI\Delta T \quad (4.8)$$

La capacidad térmica de fondo, medida previamente sin la muestra, consiste en las contribuciones térmicas de los materiales que componen el calorímetro, es decir, la placa de cobre, el termómetro, el calentador, etc. Finalmente, el calor específico es calculado dividiendo la capacidad calorífica entre la masa de la muestra o el número de moles de la misma. El equipo experimental empleado para llevar a cabo dichas mediciones puede observarse en la Fig. 4.5.

$$C_p(T) = \frac{\Delta Q}{m\Delta T} \quad (4.9)$$

Como se mencionó en la sección 2.4.1, las contribuciones al calor específico en estas muestras son fonónica, electrónico, nuclear y magnética, como se muestra en la Ec. (2.36). El calor específico medido experimentalmente es el correspondiente a C_{tot} , por lo que despejando de la Ec. (2.36), se tiene que la contribución magnética está dada por

$$C_{mag}(T) = C_{tot} - (C_e + C_{ph} + C_N) \quad (4.10)$$

Para obtener la contribución puramente magnética en cada caso, de los resultados obtenidos fueron eliminadas las contribuciones electrónica y fonónica al calor específico total, basándonos en una combinación de las respectivas contribuciones obtenidas de los compuestos YNi_2B_2C e YCo_2B_2C , ya que ni el Ni ni el Co aportan momento magnético al sistema y, dado que el Y es un elemento no magnético, sólo posee contribuciones electrónica, y fonónica.

Además del calor específico electrónico, de estas mediciones puede calcularse la entropía magnética asociada al ion Dy^{3+} , tomando como base los argumentos teóricos presentados en la sección 2.4.1.

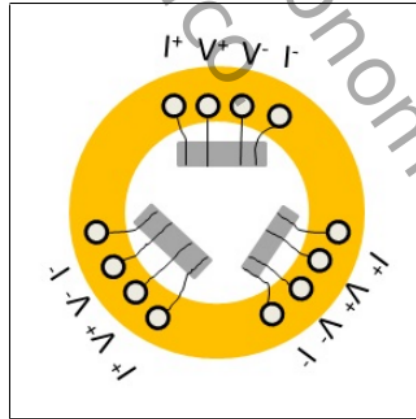


Fig. 4.3: Esquema del arreglo utilizado para mediciones de ρ vs T .

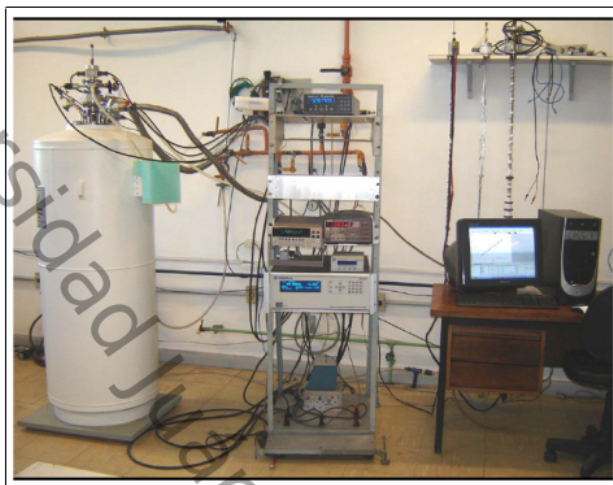


Fig. 4.4: Equipo experimental empleado para mediciones de resistividad eléctrica.



Fig. 4.5: Equipo experimental empleado para mediciones de calor específico.

4.5. Difracción de neutrones

La difracción de neutrones es una de las técnicas más versátiles dentro de la física de la materia condensada, sobre todo en el área de magnetismo, esto debido al hecho de que un neutrón posee un momento magnético $\mu_n = 1,913\mu_N$ (magnetones nucleares) que permite la interacción dipolar con los momentos magnéticos de los electrones desapareados.

En el caso de los neutrones térmicos (usados en difracción elástica), la longitud de onda se encuentre entre 1 y 4 Å, por lo que es comparable con las distancias interatómicas. Por otra parte, su energía se encuentra entre 10 y 80 meV, es decir, en el rango de excitaciones térmicas en cristales.

Los neutrones térmicos manifiestan los efectos de interferencia cuando son dispersados por centros dispersores, lo que permite determinar las estructuras cristalográficas mediante la interacción nuclear entre el neutrón y el núcleo, así como el ordenamiento de los momentos magnéticos mediante la interacción magnética entre el espín del neutrón y los espines de los átomos.

De ese modo, las propiedades magnéticas pueden ser estudiadas en una escala atómica. Para el magnetismo, la técnica de difracción de neutrones juega un papel análogo a la difracción de DRX en la determinación de estructuras cristalinas. Aunado a esto, debido a su neutralidad eléctrica, el neutrón posee una capacidad de penetración muy grande que es de vital importancia para estudios magnéticos, permitiendo la utilización de un amplio rango de temperaturas y diferentes tipos de ambiente para la determinación de estructuras magnéticas.

Existen cuatro técnicas utilizadas, envolviendo difracción en muestras policristalinas y en monocristales:

a) *Difracción de neutrones en polvo sin polarización*: En la mayoría de los casos, el procedimiento de difracción en polvos (tomando la media sobre todas las orientaciones) implica que la solución del refinamiento de la estructura magnética no es la única; por ejemplo, si hay una anisotropía planar, el difractómetro de polvo no es capaz de decidir en qué dirección dentro del plano están orientados los momentos magnéticos. En este caso, otras técnicas (es decir, los estudios magnéticos en monocristales) se hacen necesarias. También este tipo de difractómetro no ofrece información sobre los dominios magnéticos ni si existen vectores multi-k.

b) *Difracción de neutrones en monocristales*: Aquí es posible determinar, no sólo la estructura cristalina completa, si no también la presencia, en caso de que exista, de dominios magnéticos. Con esta técnica también es posible determinar vectores multi-k.

c) *Difracción de neutrones polarizados*: En adición a las ventajas anteriores, esta técnica permite una buena razón señal-ruido, es decir, una disminución en el background, que puede ayudar en la determinación de no colinealidad.

d) *Análisis de polarización esférica*: Esta es la técnica más versátil en la determinación de las estructuras magnéticas y de la cual es posible obtener la mayor cantidad de información.

De estas cuatro técnicas, la empleada en este trabajo fue la primera, la técnica de difracción de neutrones en polvo sin polarización.

En la fase ordenada de los compuestos ferromagnéticos o antiferromagnéticos, los momentos magnéticos de sus iones individuales están ordenados y de esta forma, son diferentes de la orientación aleatoria de la fase paramagnética. El difractograma de neutrones en la fase ordenada es la suma de una componente debido a un orden magnético y otra debida a un orden cristalino usualmente llamado nuclear, sin embargo, en la fase paramagnética, el difractograma es sólo debido a la contribución nuclear, por lo que sustrayendo de la fase ordenada el difractograma obtenido de la fase paramagnética, pueden observarse los nuevos picos existentes debido al orden magnético en el material.

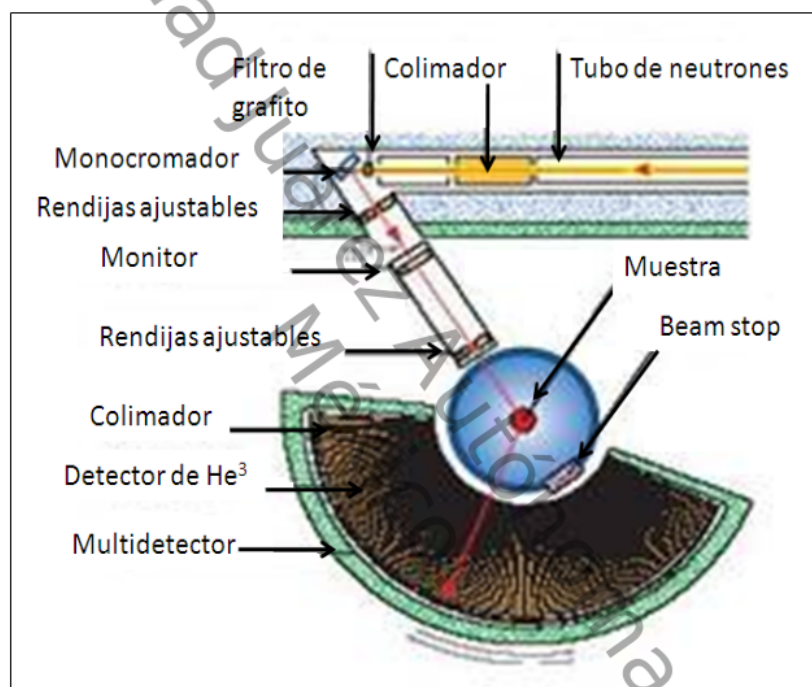


Fig. 4.6: Diagrama del instrumento D2B empleado para efectuar difracción de neutrones [74].

En este trabajo, todos los difractogramas de las muestras $\text{Dy}(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{B}_2\text{C}$ fueron obtenidos en el instrumento D2B, un difractómetro de muy alta resolución de dos ejes, cuyo esquema se muestra en Fig. 4.6 [74], en las instalaciones del Instituto Laue-Langevin en Grenoble, Francia. En todos los casos las temperaturas utilizadas fueron 20 K y 1.5 K; en el caso de la muestra con $x=0.6$, se realizó una tercera medición a un $T = 10$ K a fin de eliminar las contribuciones de impurezas magnéticas en el material. Se eligió la temperatura más baja a 1.5 K, ya que la caracterización física realizada previamente mostró que la T_{cm} se ubicaban en el intervalo de $5 \text{ K} < T < 11 \text{ K}$, por lo que $T=1.5 \text{ K}$ es suficiente para tener la fase magnéticamente ordenada del material. La longitud de onda utilizada fue $\lambda = 1.59$

Å. El análisis de los difractogramas obtenidos fue efectuado mediante el software *Fullprof* [41]. Primeramente, se realizó el análisis correspondiente a la estructura cristalina, poniendo especial cuidado en analizar si la muestras presentaban distorsión ortorrómbica debido a efectos magnetoelásticos. En la segunda etapa del análisis, se analizó la estructura magnética de los compuestos mediante la indexación del vector de onda correspondiente a la estructura magnética. A partir de este refinamiento, se obtuvo el mejor ajuste posible de los difractogramas experimentales, obteniendo de este modo los parámetros de red cristalina (que fueron comparados con los obtenidos del refinamiento de los patrones de DRX a temperatura ambiente), la estructura magnética, el momento magnético, así como la dirección indicativa del momento magnético.

Capítulo 5

Resultados y discusión

5.1. Propiedades estructurales

Los difractogramas de DRX a temperatura ambiente y de difracción de neutrones a $T = 1.5$ K y 20 K, obtenidos mediante los procedimientos descritos en las secciones 4.2 y 4.5 respectivamente, fueron refinados mediante el método de Rietveld [19], usando el paquete computacional *Fullprof* [41], con la finalidad de obtener los parámetros de red en cada caso y, de este modo, poder observar la evolución de los mismos. Las posiciones atómicas (x,y,z) y los parámetros de ajuste se muestran en la Tabla (5.1). El patrón de difracción de DRX obtenido para cada concentración de Co se muestra en la Fig. 5.1.

Del refinamiento se obtuvo que todas las muestras conservan la estructura tetragonal centrada en el cuerpo ($I4/mmm$) y que en todos los casos al menos el 90 % de la muestra está constituida por la fase principal; también fueron identificadas las impurezas presentes, siendo las más importantes DyCo_4B y DyNiBC . El porcentaje de impurezas varía de una muestra a otra, y es más alto en aquellas con una mayor concentración de Ni. Los parámetros de red obtenidos para cada muestra se presentan en la Tabla (5.2), mientras que la evolución de los mismos con la concentración de Co se muestran en la Fig. 5.3.

Átomo	(x,y,z)	Biso
Dy	(0,0,0)	0.31
Ni	(1/2,0,1/4)	0.90
Co	(1/2,0,1/4)	0.31
B	(0,0,z)	1.21
C	(1/2,1/2,0)	0.82

Tabla 5.1: Todas las posiciones son fijadas por simetría del grupo espacial $I4/mmm$, excepto el parámetro z del B. Los factores térmicos son tomados de Lynn *et al.* [3].

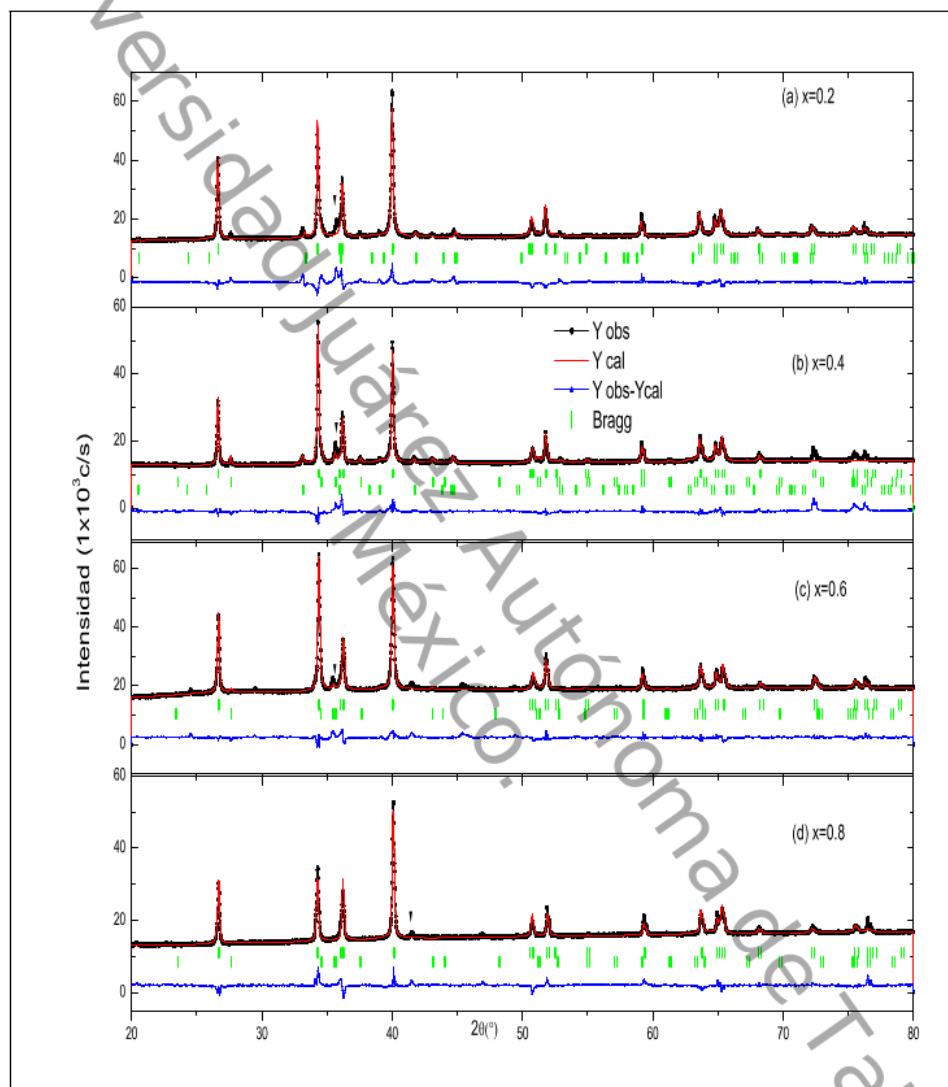


Fig. 5.1: Patrones de DRX a temperatura ambiente, refinados para obtención de parámetros de red de cada muestra [ver Tabla (5.2)]; como es evidente, las impurezas (señaladas por las flechas verticales) son débiles y pequeñas ($<10\%$).

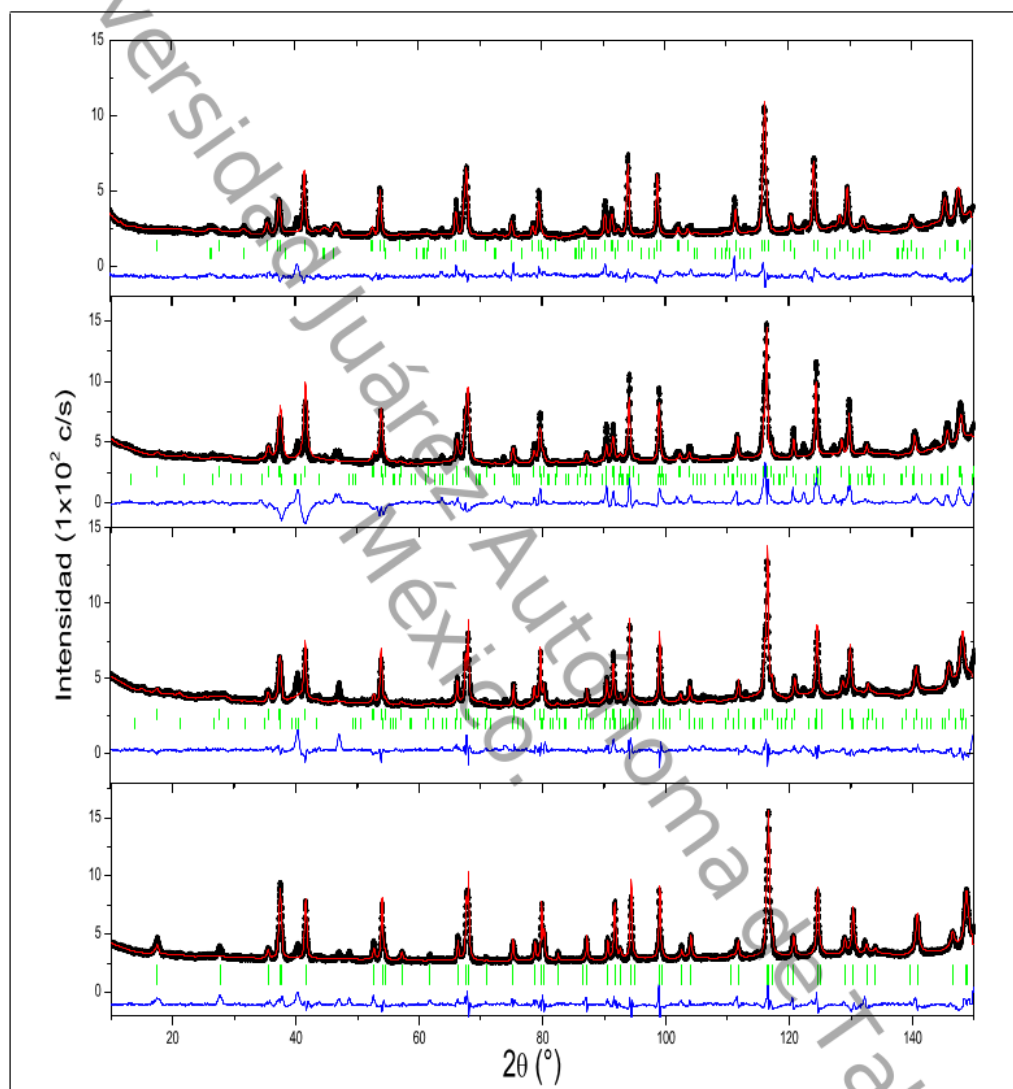


Fig. 5.2: Patrones de ND a $T=20$ K, refinados para obtención de parámetros de red de cada muestra (ver Tabla (5.3)).

En el caso del parámetro de red a se observa un decremento monotónico del 0.33%; en cuanto al volumen de la celda, presenta el mismo comportamiento, con un porcentaje de reducción de 0.70%. Sin embargo, el parámetro c exhibe un comportamiento distinto, que puede dividirse en dos regiones, una con un porcentaje mayoritario de Ni y otra con un porcentaje mayoritario de Co. En la primera región se tiene un comportamiento distinto al descrito por Siegrist *et al.* [4] en términos del ángulo B-T-B; según éste, la sustitución de Ni ($r=0.69$ Å) por Co ($r=0.72$ Å) conlleva una disminución en el ángulo tetraédrico B-Co-B, con la consecuente contracción del parámetro de red a , elongando del parámetro de red c e incrementando del volumen de la celda. Nuestros resultados para a y el volumen son acordes con dichos argumentos geométricos. En contraparte, bajo estos argumentos, el parámetro de red c debería experimentar una expansión, sin embargo, en el caso de las muestras caracterizadas en este trabajo, esto no ocurre así, teniéndose dos regiones diferenciadas: en la región con menor concentración de Co ($x < 0.5$) c disminuye linealmente con la inserción de Co, mientras que en la región con mayor contenido de Co ($x > 0.5$) el parámetro de red c incrementa con el contenido de Co. La discrepancia de la primera región con los argumentos geométricos sugiere que el mecanismo que gobierna la distancia interplanar no es sólo geométrica, por lo que se propone que puede deberse además a un cambio en el llenado de los orbitales cuando se inserta Co en la estructura.

Concentración de Co	Parámetro a (Å)	Parámetro c (Å)	Volumen (Å ³)	z del B
0	3.534(2)	10.4878	130.998	0.358(3)
0.2	3.531(4)	10.459(1)	130.46(4)	0.358(1)
0.4	3.529(7)	10.447(0)	130.15(3)	0.359(9)
0.6	3.526(2)	10.429(9)	129.68(5)	0.359(0)
0.8	3.519(9)	10.454(6)	129.53(0)	0.356(4)
1.0	3.509(9)	10.5268	129.6838	0.345(9)

Tabla 5.2: Parámetros de red obtenidos mediante el refinamiento de patrones de DRX mediante el método de Rietveld. Los parámetros para $x=0$ [3] y $x=1$ [36] se presentan para fines comparativos.

En el caso de los parámetros de red obtenidos mediante el análisis de los difractogramas obtenidos en difracción de neutrones (véase la Fig. 5.2), al igual que en aquellos obtenidos mediante DRX, el parámetro a presenta una disminución del 0.70%, mientras que el volumen presenta una disminución del 1%. Estos valores son mayores que los obtenidos para DRX, aunque la tendencia general se mantiene; esta diferencia entre los valores obtenidos mediante las dos técnicas puede atribuirse a de dilatación térmica ya que las temperaturas son diferentes, además de factores instrumentales y de refinamiento. Sin embargo, se considera que los parámetros obtenidos mediante difracción de neutrones son mas confiables debido a la menor dispersión de éstos. En el caso del parámetro c se mantiene la tendencia observada en los resultados obtenidos de DRX.

Concentración de Co	Parámetro a(Å)	Parámetro c(Å)	Volumen(Å)	z del B
0	3.534(2)	10.4878	130.998	0.3583
0.2	3.523(9)	10.461(4)	129.90(9)	0.358(0)
0.4	3.521(6)	10.445(7)	129.55(1)	0.360(5)
0.6	3.518(7)	10.434(4)	129.19(7)	0.357(1)
0.8	3.512(4)	10.452(9)	129.53(1)	0.357(0)
1.0	3.509(9)	10.5268	129.683	0.34585

Tabla 5.3: Parámetros de red obtenidos mediante el refinamiento de patrones de ND mediante el método de Rietveld.

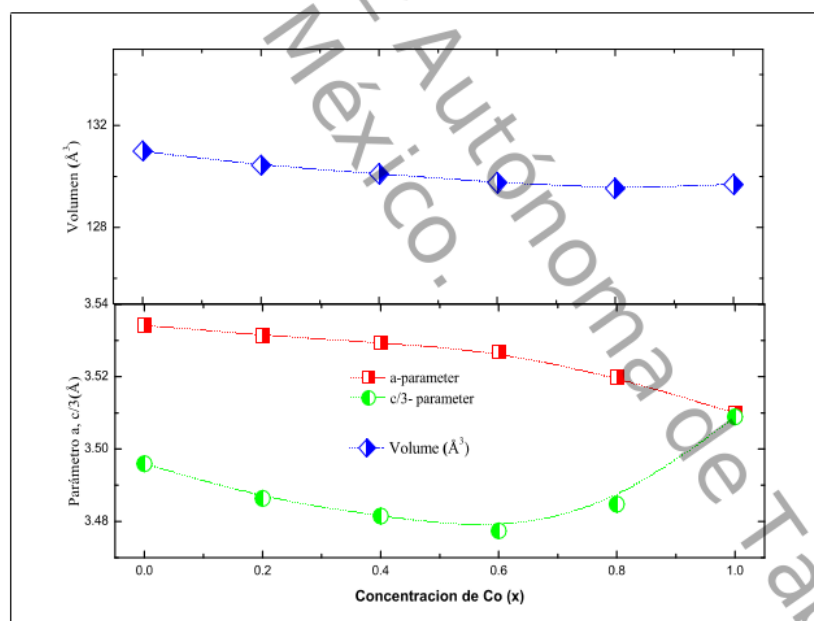


Fig. 5.3: Evolución con la concentración de Co de los parámetros de red y volumen obtenidos mediante refinamiento de patrones de DRX obtenidos a temperatura ambiente [ver Tabla (5.2)].

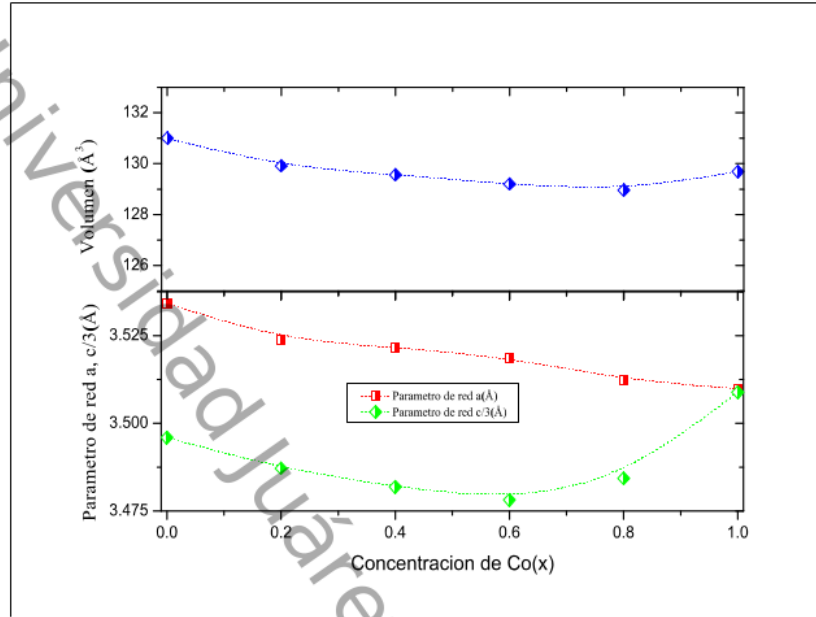


Fig. 5.4: Evolución con la concentración de Co de los parámetros de red y volumen obtenidos de ND a $T=20$ K [ver Tabla (5.3)].

Mediante ambas técnicas se obtuvo que el comportamiento de los parámetros de red y volumen no es lineal, no cumpliendo la Ley de Vegard [20]. La no-linearidad en la variación de los parámetros de red es un indicativo de que tampoco la evolución de las propiedades magnéticas y electrónicas será lineal.

Por último, es importante mencionar que este comportamiento del parámetro de red c no es exclusivo de esta solución sólida, ya que de igual forma ha sido observado en las soluciones $\text{Tb}(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{B}_2\text{C}$ [17] y $\text{Ho}(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{B}_2$ [16], cuyos resultados se muestran en la Fig. 3.9.

5.2. Magnetización

Las curvas de magnetización versus campo aplicado, obtenidas en las condiciones descritas en la sección 4.3, se presentan en la Fig. 5.5. La curva correspondiente a $x=0.2$ muestra un comportamiento típicamente antiferromagnético. En el caso de la curva correspondiente a $x=0.4$, aunque se observa un comportamiento que puede catalogarse como antiferromagnético, la curva es menos pronunciada que en este tipo de ordenamiento magnético, lo que puede ser indicativo de dos tipos de ordenamiento presentes en dicha muestra, mientras que las curvas obtenidas para las muestras con $x=0.6$ y $x=0.8$ son características de un ordenamiento ferromagnético. Por otra parte, de estas mediciones es posible obtener el momento magnético espontáneo (μ_{esp}) de cada muestra, a partir de M vs H , $H \rightarrow 0$. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla (5.4).

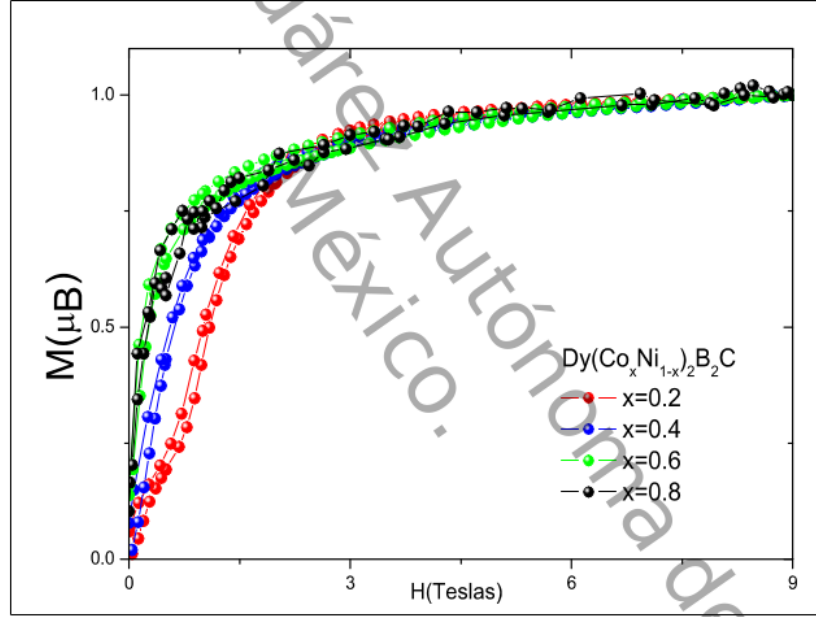


Fig. 5.5: Isotermas de magnetización versus campo aplicado, $T=2$ K, para diferentes concentraciones de Co.

Efectuando una extrapolación de M vs $\frac{1}{H} \rightarrow 0$, fue posible obtener el momento magnético de saturación (μ_{sat}) para cada muestra. Las curvas obtenidas de dicha extrapolación son mostradas en la Fig. 5.6.

En la Fig. 5.7 se presentan las curvas de susceptibilidad DC (χ_{dc}) en el protocolo ZFC y FC. Las T_{cm} fueron tomadas a partir del máximo en la curva de ZFC; el carácter de las curvas correspondientes a $x=0.2$ y $x=0.4$ coincide con lo

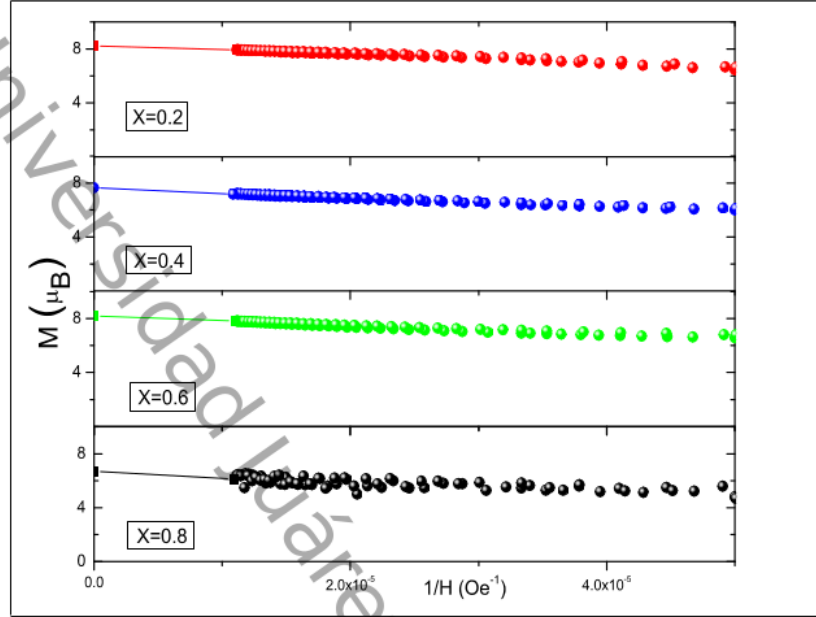


Fig. 5.6: Extrapolación de $M(\mu_B)$ versus $\frac{1}{H} \rightarrow 0$ a $T = 2$ K empleada para el cálculo de μ_{sat} para cada concentración de Co.

observado en la Fig. 5.5: es decir, ambas muestras presentan un carácter antiferromagnético, mientras que para $x=0.6$ y $x=0.8$ el carácter es ferromagnético. Las T_{cm} obtenidas de estas mediciones pueden observarse en la Tabla (5.4).

Por otra parte, las mediciones efectuadas con el magnetómetro de muestra vibrante (VSM), en las condiciones descritas en la sección 4.3, y efectuando el análisis descrito en la sección 2.2.4, se obtuvieron las curvas de χ^{-1} y a partir de ellas fue calculado el μ_{ef} para cada muestra. Las curvas correspondientes se muestran en la Fig. 5.8, mientras que el valor de μ_{ef} para cada muestra puede observarse en la Tabla (5.4).

En todos los casos el valor de μ_{ef} se encuentra alrededor del valor de μ_{ef} para el ion Dy^{3+} aislado. Todas las rectas muestran la misma tendencia, con ligeras variaciones entre sí que pueden atribuirse a las impurezas magnéticas presentes en las muestras (la principal de ellas, $DyCo_4B$, un ferromagneto, con $T_{cm} = 427$ K [75]). Este hecho marca la pauta para inferir que en estas muestras, el Co no aporta momento magnético al sistema.

La igualdad del momento efectivo y del momento de saturación a los esperados teóricamente [ver Tabla (2.1)] se debe al hecho de que la variación de Co (x) no modifica los valores de los mismos. Esto en particular es indicativo de que el CEF es pequeño e igual para todas las concentraciones de Co.

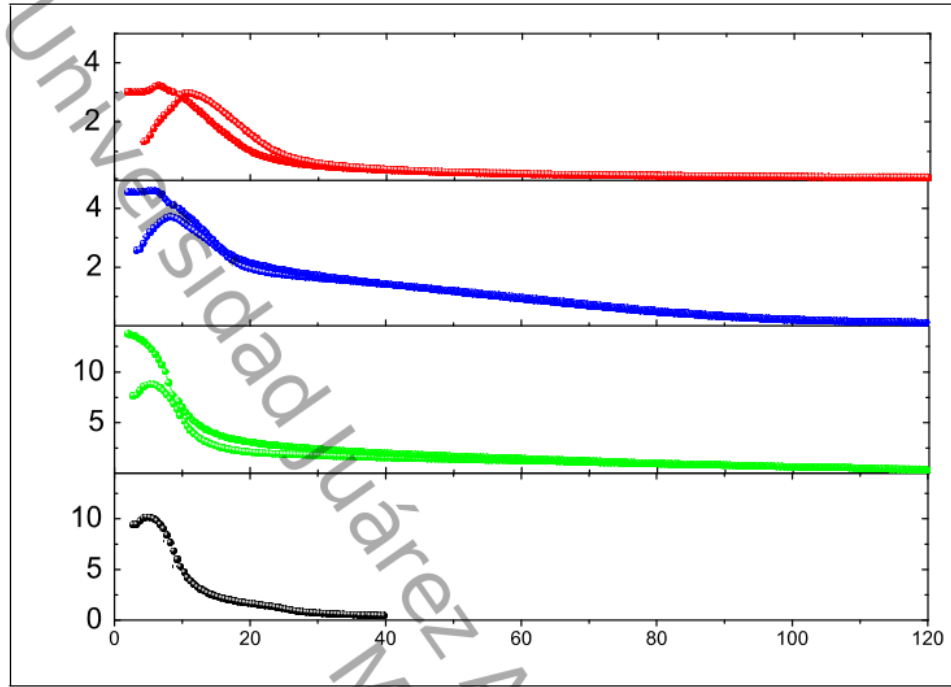


Fig. 5.7: Curvas de χ_{dc} ($2 \text{ K} \leq T \leq 120 \text{ K}$; $H = 1 \text{ kOe}$) obtenidas para cada concentración de Co.

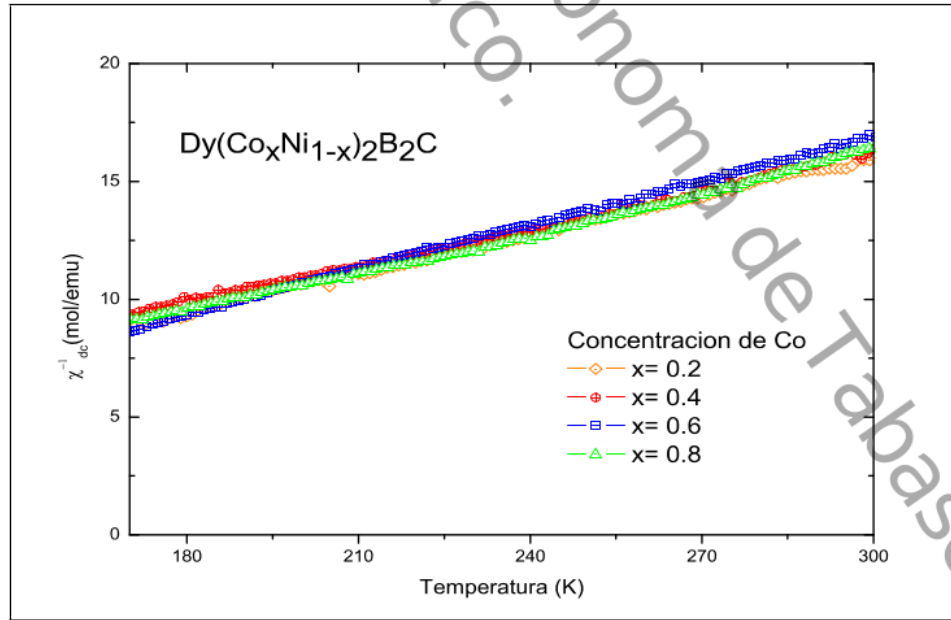


Fig. 5.8: Curvas de χ_{dc}^{-1} medidas en VSM para diferentes concentraciones de Co.

Concentración de Co	$\mu_{ef}(\mu_B)$	$\mu_{sat}(\mu_B)$	$\mu_{esp}(\mu_B)$	$T_{cm}(K)$
0	10.6	8.5	8.5	10.6
0.2	10.3 ± 0.2	8.2	7.8	10.52
0.4	11 ± 0.5	7.7	7.1	8.32
0.6	10.7 ± 0.1	8.2	7.7	5.53
0.8	11 ± 0.5	6.7	6.4	5.73
1	11 ± 0.6	6.2	> 5.2	8

Tabla 5.4: Información magnética obtenida de VSM, χ_{dc} . Los datos para $x = 0$ [1] y $x = 1$ [15] son incluidos para efecto de comparación.

5.3. Calor Específico

En la Fig. 5.9 se muestran las curvas obtenidas en mediciones de calor específico, mediante el procedimiento descrito en la sección 4.1. Estas curvas corresponden únicamente a la contribución magnética al calor específico, ya que se han sustraído de ellas las contribuciones electrónica y fonónica, usando datos reportados anteriormente [13, 76].

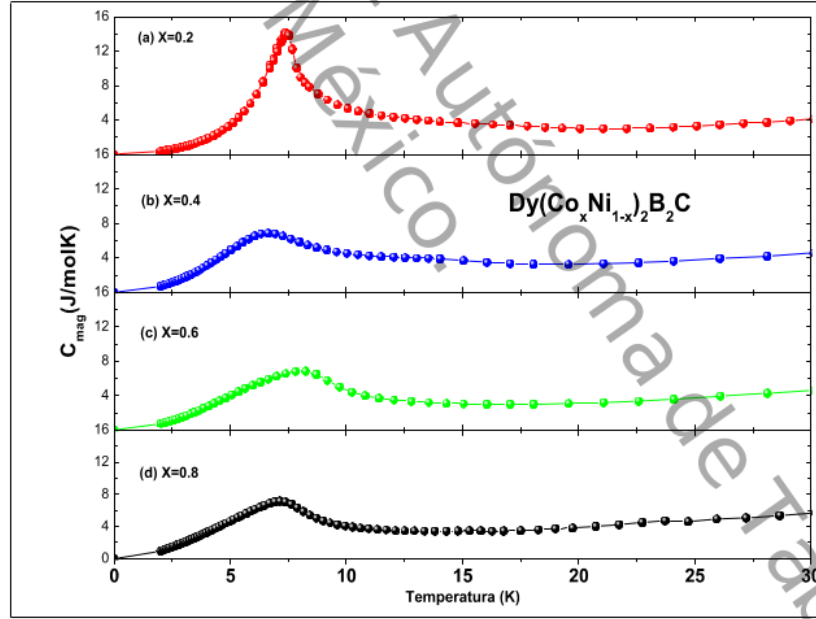


Fig. 5.9: Curvas de C_{mag} para diferentes concentraciones de Co.

Las T_{cm} para cada concentración de Co son 7.4 K, 6.6 K, 8.2 K y 7.2 K respectivamente. Dichas temperaturas críticas difieren de las obtenidas del máximo en el ZFC de la χ_{dc} como se muestra en la Fig. 5.9. Esta diferencia será discutida en términos de las mediciones de resistividad eléctrica en la sección 5.4.

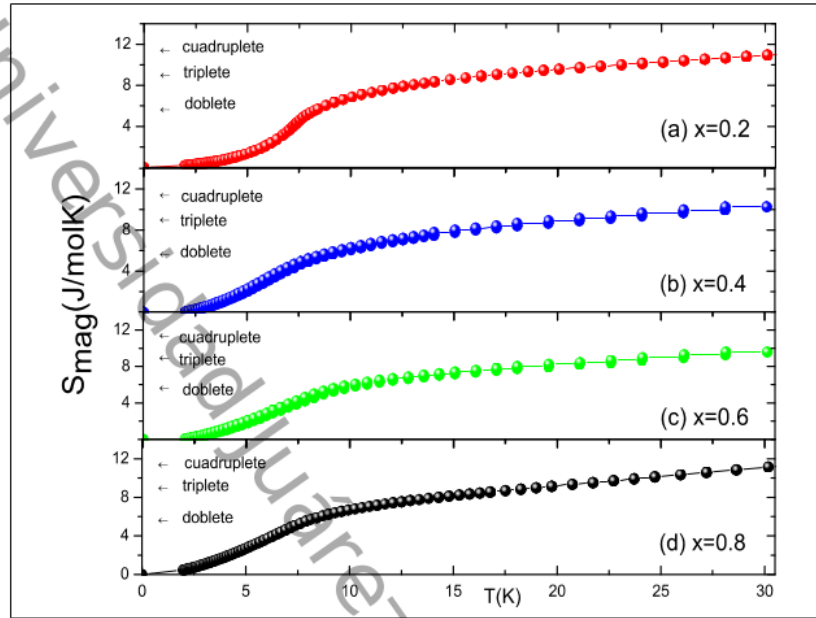


Fig. 5.10: Entropía calculada para el ion Dy^{3+} a partir de mediciones de calor específico, usando la Ec. (2.39) para diferentes concentraciones de Co.

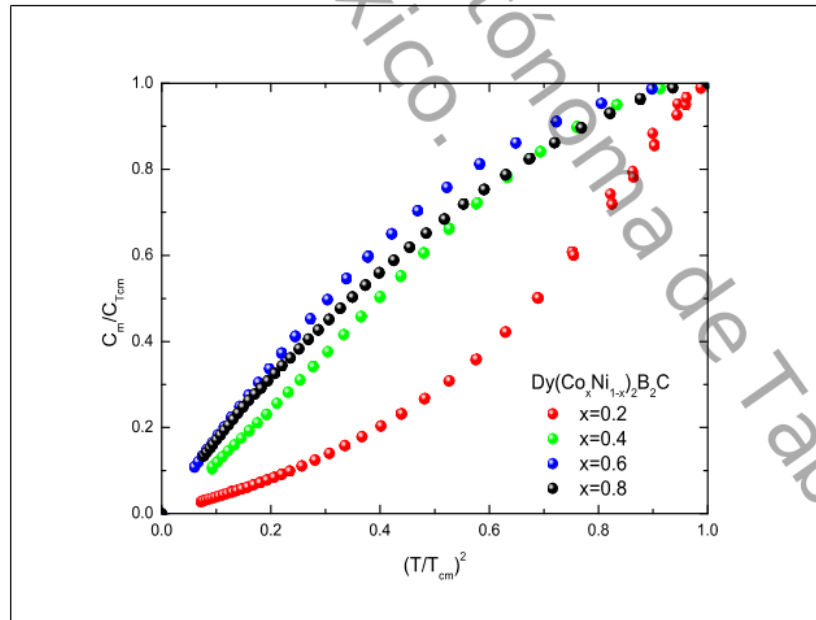


Fig. 5.11: Curvas de C_{mag} normalizadas a $C_{T_{cm}}$ versus $(\frac{T}{T_{cm}})^2$

Concentración de Co (x)	$T_{cm}(K)$	$S(T=4\text{ K})$ (J/molK)	$S(T=30\text{ K})$ (J/molK)	ΔS
0.2	7.4	0.78(8)	10.94(2)	-10.154
0.4	6.6	1.14(3)	10.26(3)	-9.120
0.6	8.2	1.10(4)	9.60(0)	-8.496
0.8	7.2	1.78(8)	11.13(8)	-9.350

Tabla 5.5: Valores de entropía magnética a $T=4\text{ K}$ y $T=30\text{ K}$ para cada concentración de Co.

La entropía asociada al ion Dy^{3+} (ver Fig. 5.10) fue obtenida a partir de estas mediciones, haciendo uso de la Ec. (2.39); las flechas horizontales a un costado del eje vertical indican la multiplicidad del ion Dy^{3+} , siendo doblete, triplete y cuadruplete respectivamente. Como puede observarse, la sustitución de Ni por Co no modifica de forma significativa la ocupación de los niveles de energía del ion Dy^{3+} .

De las curvas de entropía mostradas en la Fig. 5.10 fue calculada la entropía magnética de cada muestra para $T < T_{cm}$ y para $T > T_{cm}$, a fin de evaluar el cambio en la entropía asociado a la transición magnética. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla (5.5).

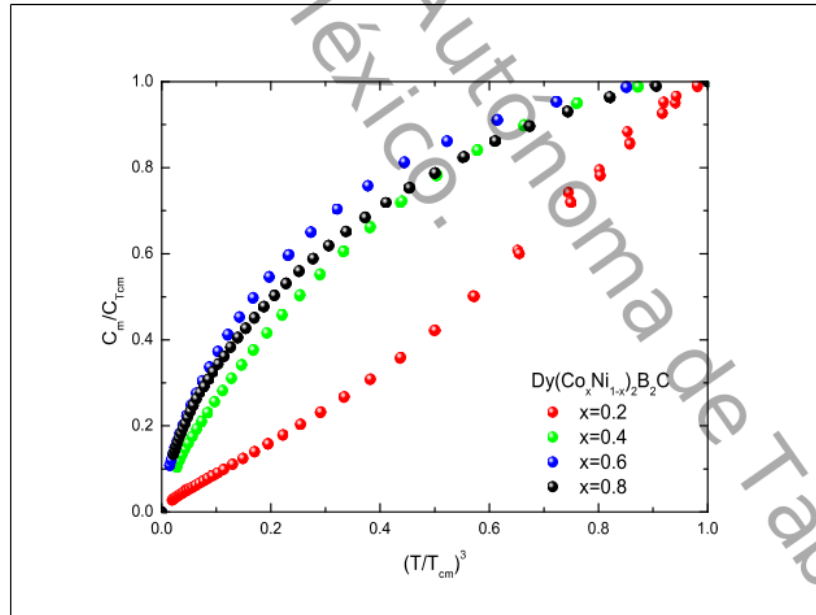


Fig. 5.12: Curvas de C_{mag} normalizadas a $C_{T_{cm}}$ versus $(\frac{T}{T_{cm}})^3$

Como puede observarse, los valores de entropía magnética a altas temperaturas $T \geq 30\text{ K}$ son muy similares, independientemente de la concentración de Co;

sin embargo, para $T < T_{cm}$ el valor de la entropía cambia de una muestra a otra. La muestra que presenta un cambio de entropía [$\Delta S(T \leq 4 \text{ K})$] mayor es aquella con la concentración Co $x=0.2$. La ΔS disminuye para $x=0.4$, e incrementa relativamente para $x=0.6$. Por último, la muestra con $x=0.8$ presenta un valor de ΔS muy similar al de la muestra con $x=0.4$, esta semejanza será discutida en términos de la resistividad eléctrica en la sección 5.4. En todos los casos, los compuestos experimentan una transición orden-desorden, teniendo como punto de inflexión su T_{cm} .

Por otra parte, las curvas normalizadas a C_{mag} y T_{cm} (véase las Figs.5.11 y 5.12), analizadas en términos del planteamiento hecho en la sección 2.4.1, permiten observar que la muestra con $x=0.2$ es la única de la que se infiere un ordenamiento antiferromagnético, mientras que las curvas restantes ($x=0.4$, $x=0.6$ y $x=0.8$) muestran una tendencia lineal con el cuadrado de la temperatura (más próxima a $T^{1.5}$ que a T^3), indicativo de un ordenamiento de tipo ferromagnético. Cómo se mostrará a continuación, esta inferencia es válida para el antiferromagnético $x=0.2$ y el ferromagnético $x=0.8$.

5.4. Resistividad

Como se mencionó en la sección 2.4.2, de acuerdo con la ecuación de Mathissen [Ec. (2.42)], la resistividad eléctrica de un metal convencional puede ser considerada como la suma de las contribuciones residual, fonónica y magnética, por lo que primeramente fue efectuado el modelado de las curvas de resistividad de $\text{Dy}(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{B}_2\text{C}$ mediante la ecuación de Bloch-Gruenesein [Ec. (2.45)] con el fin de confirmar el carácter metálico convencional de las muestras estudiadas. El ajuste de las curvas de resistividad mediante dicha ecuación se muestra en la Fig. 5.13, pudiendo observarse que efectivamente se ajustan al mencionado modelo; los valores obtenidos para θ_D y A se presentan en la Tabla (5.6).

Concentración de Co (x)	RRR	$\theta_D(\text{de } \rho(T))$	$\theta_D(\text{de } C_{esp})$	A
0.2	1.64	310 K	130 K	4.35×10^{-6}
0.4	1.38	320 K	100 K	4.80×10^{-6}
0.6	1.21	300 K	119 K	6.20×10^{-7}
0.8	1.27	280 K	117 K	2.955×10^{-6}

Tabla 5.6: Valores de temperatura de Debye, constante A y factor RRR determinados mediante ajuste de curvas de resistividad

Por otra parte, fue calculado el factor RRR [ver Ec. (2.43)] para cada una de las muestras analizadas; los valores obtenidos en cada caso se muestran en la Tabla (5.6); estos bajos valores se atribuyen al desorden de Ni/Co y a las impurezas presentes en las muestras, sin embargo, la contribución de estas es menor al 10%, por lo que puede considerarse que las propiedades analizadas corresponden únicamente a la fase principal en cada caso. En el inciso (d) de la Fig. 5.16 puede observarse la evolución de la resistividad residual, la cual no atiende a la regla de Nordheim dada por la Ec. (2.44) ya que, en términos de ésta, la ρ_0 debe ser proporcional a $x(1-x)$, lo cual no se observa en este caso.

De la Fig. 5.14 puede observarse que la pendiente de la evolución térmica de la resistividad a altas temperaturas es más pronunciada para la muestra con $x=0.2$ y menos pronunciada para $x=0.6$; los valores de la pendiente son menores para la muestra de $x=0.6$ y $x=0.8$, es decir, en estos casos la resistividad debida al desorden es mayor, ya que el decaimiento en la región de altas temperaturas se realiza de forma más lenta.

Por otra parte, a bajas temperaturas, se observa una transición de fase, atribuida al ordenamiento de los espines electrónicos en el material (ordenamiento magnético), sin embargo este comportamiento difiere de una muestra a otra. Esta contribución a la resistividad eléctrica puede ser cuantificada al obtener la $\Delta\rho_{mag}$, que como fue mencionado en las secciones 2.3 y 2.4.2, está asociada al módulo de la interacción de intercambio indirecta RKKY [Ec. (2.46)]. Para el cálculo de ésta, se tomó el valor de la v_F reportado para $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$, a saber $3.6 \times 10^{-8} \text{ Å/s}$ [77]. Los valores obtenidos para $\Delta\rho_{mag}$ e I_{ind} , se presentan en la Tabla (5.7). En la Fig. 5.15

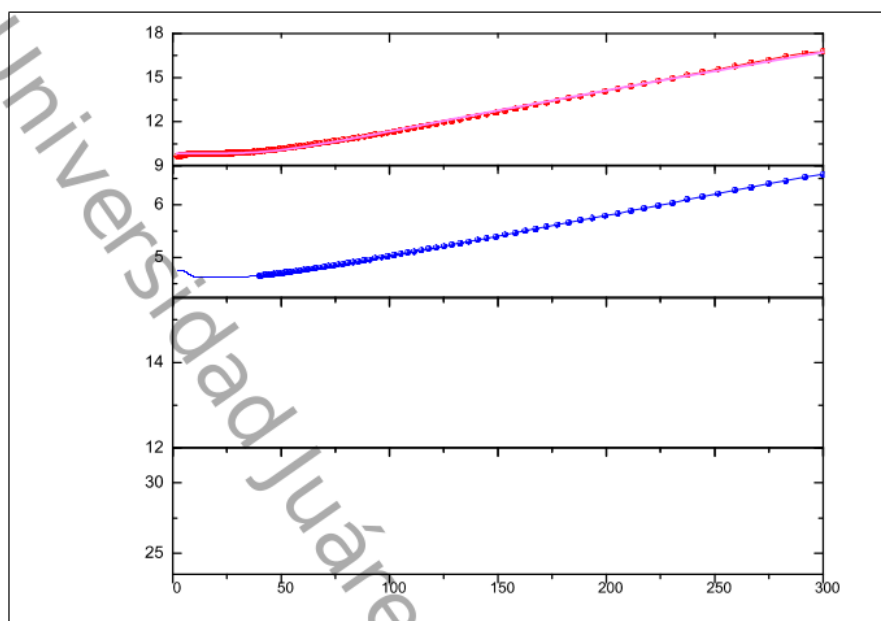


Fig. 5.13: Curvas de resistividad ajustadas mediante la ecuación de Bloch-Grüneisen

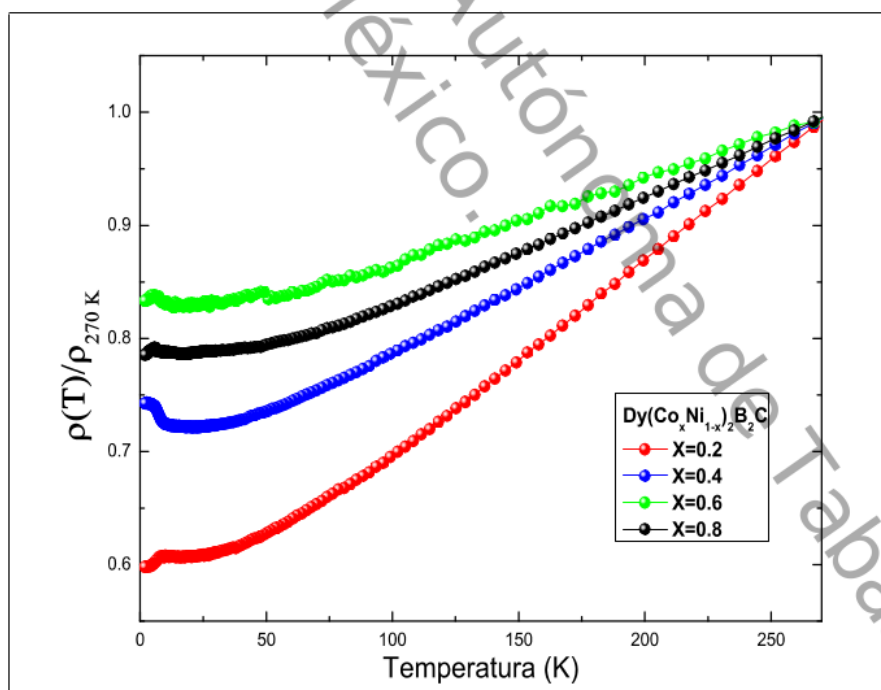


Fig. 5.14: Curvas de resistividad normalizadas a $T=270$ K para cada concentración de Co.

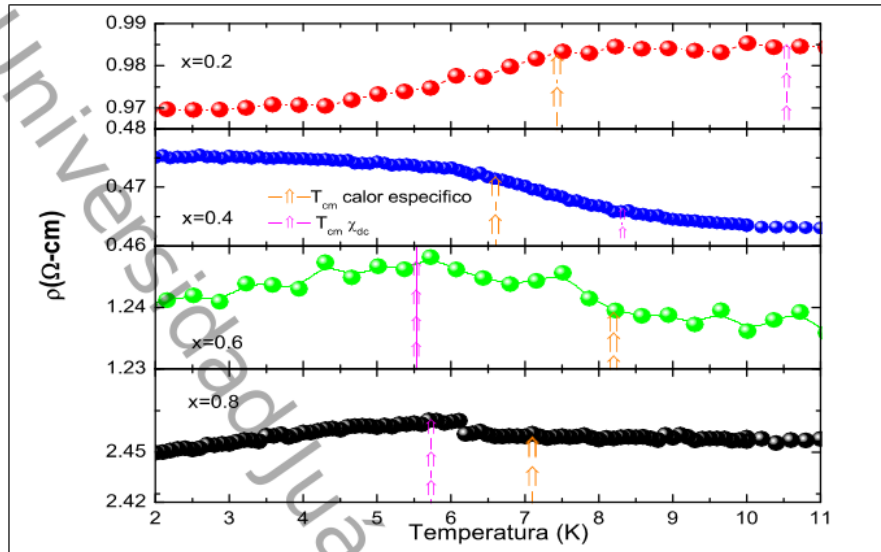


Fig. 5.15: Ampliación de la región de ordenamientos magnéticos de mediciones de resistividad

se presenta una ampliación de las curvas de resistividad eléctrica en el intervalo $2 \text{ K} \leq T \leq 11 \text{ K}$, ya que es en esta región donde se presentan los ordenamientos magnéticos. En esa figura puede notarse que la muestra con $x=0.2$ exhibe una transición de fase orden-desorden, con una curva similar a la que presenta el $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ en la región de $6 \text{ K} \leq T \leq 11 \text{ K}$ (véase la Fig. 3.11), aunque sin evidencias de transición superconductor. Las muestras con $x=0.4$ y $x=0.6$ presentan un incremento en la resistividad eléctrica: para $x=0.4$ dicho incremento se inicia en la T_{cm} obtenida de mediciones de χ_{dc} , teniendo un cambio en la pendiente en la temperatura correspondiente a la T_{cm} obtenida de mediciones de calor específico; para $x=0.6$ el incremento en la resistividad comienza en la T_{cm} obtenida de calor específico y alcanza un máximo en la T_{cm} obtenida de χ_{dc} , punto a partir del cual comienza a decaer. El comportamiento electrónico de ambas muestras sugiere que, si bien existe un ordenamiento magnético, este puede corresponder a una estructura magnética de tipo helicoidal. Finalmente en la muestra con concentración de Co $x=0.8$ el incremento en la resistividad tiende a desaparecer, presentándose una anomalía en la región comprendida entre la T_{cm} de mediciones de χ_{dc} y la T_{cm} de calor específico.

A la luz de esto, puede entenderse la diferencia en las temperaturas de transición obtenidas mediante las dos diferentes técnicas: una de ellas corresponde con el inicio del ordenamiento magnético del material, mientras que la segunda corresponde a la temperatura cuando el sistema se encuentra ya totalmente ordenado.

23

Los datos presentados en la Tabla (5.7) muestran que la magnitud de la inte-

Concentracion de Co (x)	$\Delta\rho/\Delta T(\mu\Omega\text{-cm/K})$	$\Delta\rho_{mag}(\mu\Omega\text{-cm})$	$I_{ind}(\text{eV } \text{\AA}^3)$
0.2	2.846×10^{-7}	0.155	1.56×10^{-9}
0.4	7.830×10^{-8}	0.128	1.42×10^{-9}
0.6	1.131×10^{-7}	0.135	1.46×10^{-9}
0.8	3.053×10^{-7}	0.098	1.25×10^{-9}

Tabla 5.7: $\Delta\rho_{mag}$ e I_{ind} para diferentes concentraciones de Co

racción de intercambio indirecta es casi la misma para todas las concentraciones de Co. Sin embargo, un análisis cuidadoso indica algunas diferencias: es mayor para $x=0.2$, disminuyendo un 9 % para la muestra con concentración $x=0.4$ e incrementándose (en un 3 % con respecto a $x=0.4$) para $x=0.6$. El máximo cambio en la I_{ind} se presenta entre las muestras con $x=0.2$ y $x=0.8$, ya que en $x=0.8$, su valor es menor al obtenido para $x=0.2$ en un 20 %, es decir, el acoplamiento interplanar de los iones Dy^{3+} es menor en la muestra con comportamiento ferromagnético que en la muestra con comportamiento de tipo antiferromagnético.

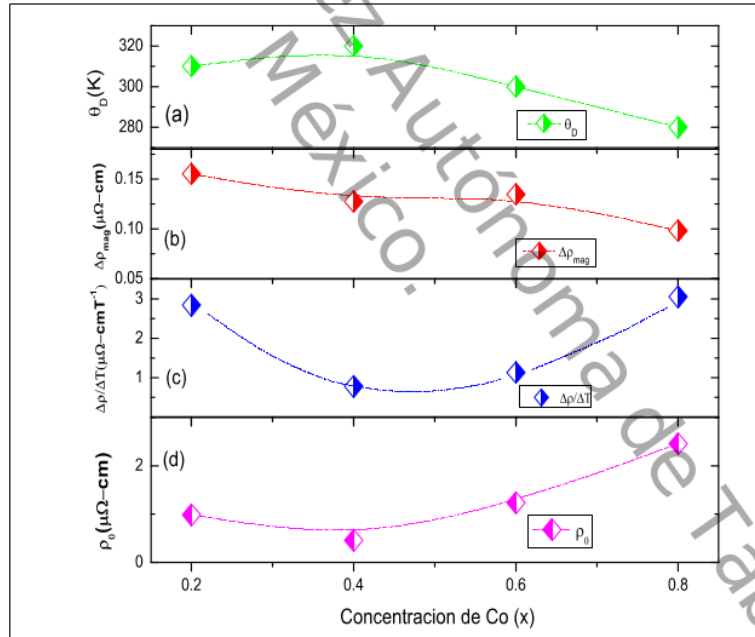


Fig. 5.16: Evolución de los parámetros de ajuste de la Ec. 2.45 a las curvas de resistividad (Fig. 5.13).

Por último, la temperatura de Debye presenta una variación máxima de 12.5 %. El máximo se presenta en la muestra con $x=0.4$, y el mínimo en $x=0.8$, lo que

explica por qué la resistividad eléctrica de la muestra de $x=0.4$ es menor que la de las muestras con $x=0.6$ y $x=0.8$. Por otra parte, la diferencia con la muestra de $x=0.2$ es de sólo un 3%; considerando el hecho de que esta muestra ha presentado un estado cristalizado y magnético más ordenado que el resto, puede entenderse porqué la pendiente de la resistividad en $x=0.2$ es mayor, es decir, presenta un decaimiento más pronunciado.

5.5. Difracción de neutrones

Los difractogramas de neutrones obtenidos a $T=1.5$ K, en las condiciones descritas en la sección 4.5, se muestran en la Fig. 5.17. Estos corresponden a la suma de las contribuciones de la estructura cristalina y de la estructura magnética de cada muestra.

Como fue mencionado anteriormente, del refinamiento de los difractogramas de neutrones a $T=20$ K fueron obtenidos los parámetros de red para cada una de las muestras; la evolución de dichos parámetros fue mostrada en la Tabla (5.3), de la sección 5.1 junto con aquellos obtenidos de DRX, presentados en la Tabla (5.2).

En el caso de los difractogramas medidos a 1.5 K, además de la contribución nuclear, fue añadida la contribución magnética. En la Fig. 5.18 se muestran los picos principales de la contribución magnética. En cada caso, han sido etiquetados los planos a los que pertenecen dichos picos.

Para la determinación de la estructura magnética en cada caso, partimos de la información obtenida de la caracterización magnética previa, considerando también los estudios previos que indican que el Co no aporta momento magnético al sistema. Para la muestra correspondiente a $x=0.2$, se tomó en cuenta su comportamiento indicativo de un antiferromagneto en las curvas de M vs H . Efectuando el análisis correspondiente, fue hallado que se trata efectivamente de un material con un ordenamiento antiferromagnético, con vector de propagación $\mathbf{k}_{0.2}=(0,0,1)$.

La muestra con concentración de Co $x=0.4$ presentó un ordenamiento magnético de tipo helicoidal (véase la sección 2.2.1), con un vector de propagación $\mathbf{k}_{0.4}=(0,0,0.49)$.

En el caso de la muestra con concentración $x=0.6$, al igual que la muestra de $x=0.4$ presentó una estructura magnética de tipo helicoidal, con vector de propagación $\mathbf{k}_{0.6}=(0,0,0.46)$.

Finalmente, la muestra con mayor concentración de Co ($x=0.8$), presenta un ordenamiento de tipo ferromagnético, con vector de propagación $\mathbf{k}_{0.8}=(0,0,0)$. En este caso, la celda convencional magnética coincide con la celda convencional cristalina. Los gráficos representativos de dichas estructuras se muestran en la Fig. 5.19.

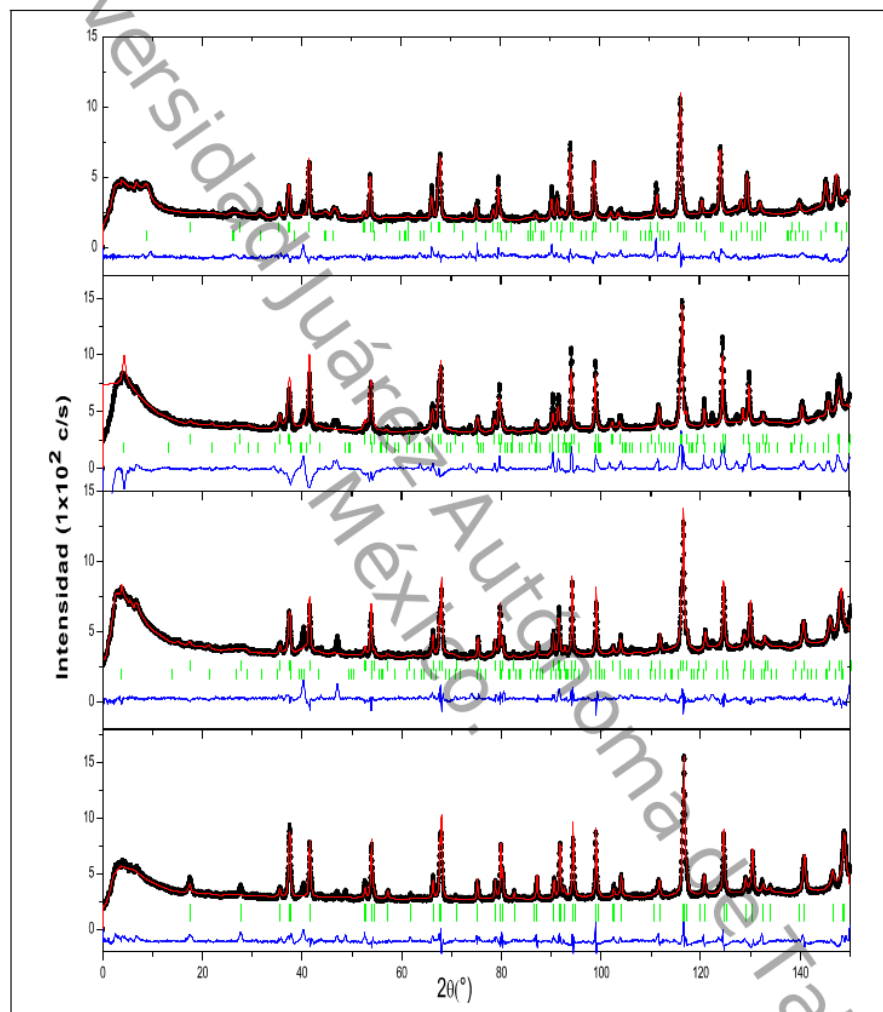


Fig. 5.17: Difractogramas de neutrones a $T=1.5$ K, refinados para la obtención de estructura magnética para concentración de Co. Los parámetros ajustados se muestran en la Tabla (5.3).

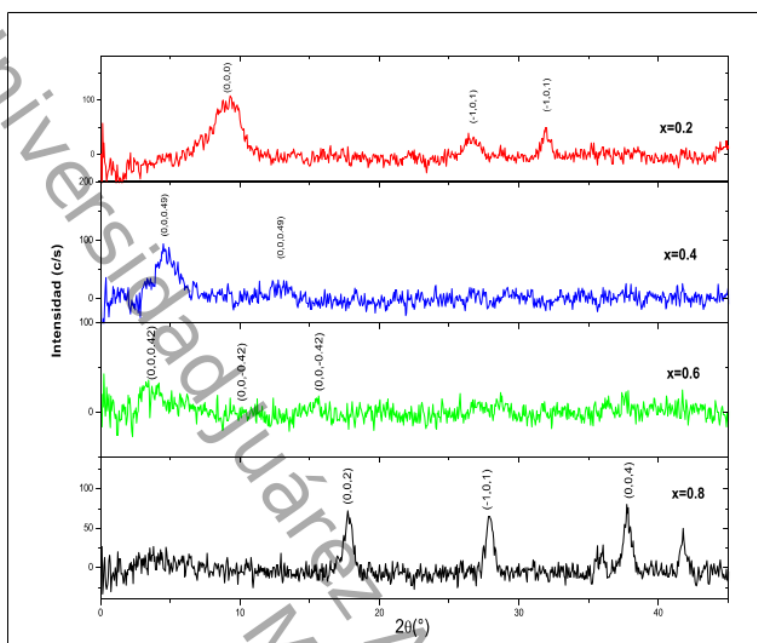


Fig. 5.18: Picos principales de la estructura magnética de los difractogramas de neutrones tomados a $T = 1.5$ K

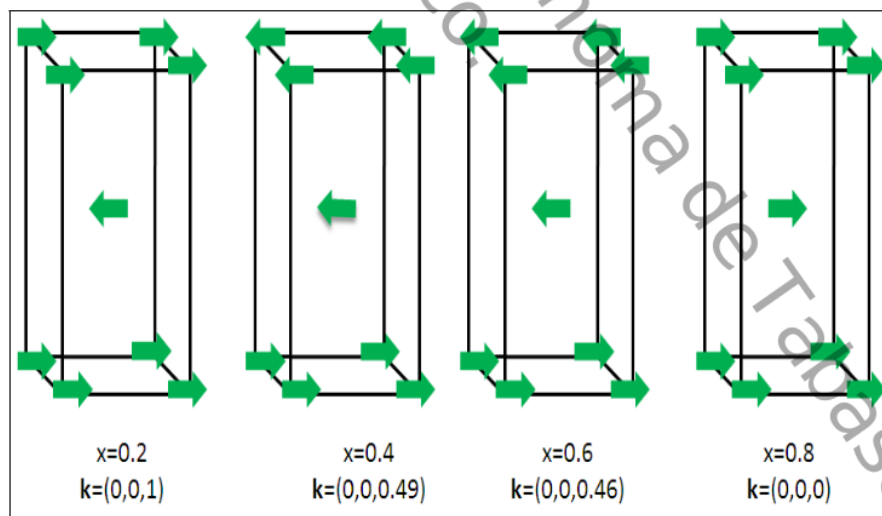


Fig. 5.19: Estructura magnética de las muestras de $\text{Dy}(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{B}_2\text{C}$ determinadas mediante ND.

Del análisis de la estructura magnética de estos materiales, puede confirmarse que la muestra con mayor contenido de Ni ($x=0.2$) conserva la estructura anti-ferromagnética del compuesto $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Análogamente, la muestra con mayor contenido de Co ($x=0.8$) presenta la misma estructura magnética que $\text{DyCo}_2\text{B}_2\text{C}$. En contraparte, las muestras con contenidos estequiométricos similares de Ni y Co ($x=0.4$ y $x=0.6$) presentan ordenamientos de tipo helicoidales, con vectores de propagación muy similares entre sí. Dichas muestras exhiben un comportamiento exótico en todas las mediciones efectuadas.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Capítulo 6

Conclusiones

En este trabajo de tesis fueron efectuados estudios sistemáticos de la modificación en la estructura cristalina y magnética, así como de las propiedades térmicas y resistivas de la solución sólida $\text{Dy}(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{B}_2\text{C}$ en un amplio rango de concentraciones, temperaturas y campos magnéticos. Por otra parte, los estudios de difracción fueron obtenidos mediante dos técnicas distintas (DRX y ND a $T=300$ K, 20 K, 1.5 K), demostrando que la sustitución de Ni por Co en la estructura de $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ modifica los parámetros de red de la celda cristalina, conserva la estructura tetragonal centrada en el cuerpo ($I4/mmm$). Dicha inserción produce una disminución del parámetro de red a , debido a la disminución del ángulo B-Co-B. Concomitantemente, el parámetro de red c disminuye para concentraciones de Co menores a 0.5 e incrementa para concentraciones de Co mayores a 0.5. Por consiguiente, el volumen de la celda disminuye monotónicamente con la concentración de Co. Se destaca la nula distorsión de la celda tetragonal, contrario a lo que sucede en isomorfos $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ ($R=\text{Ho}$, Tb , Dy y Er) debido a efectos magnetoestrictivos.

Las propiedades magnéticas fueron estudiadas en un amplio rango de temperaturas y campos magnéticos con varias técnicas de medición. El análisis magnético indica que la sustitución de Ni por Co en $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ no modifica el momento efectivo (μ_{ef}) del ion Dy^{3+} : el momento magnético de Dy^{3+} se encuentra protegido de los efectos de CEF. La configuración de los orbitales del ion Dy^{3+} no se ve modificada por la sustitución de Ni por Co, sin embargo, se observa un cambio en la entropía magnética: a altas temperaturas ($T > 30$ K) la entropía magnética presenta valores similares para todas las muestras, no así para $T < T_{cm}$, donde los valores son diferentes para cada concentración de Co, hecho que es atribuido a la estructura magnética en cada caso. La muestra con ordenamiento AF presenta el mayor cambio de entropía ($\Delta S = S(4 \text{ K}) - S(30 \text{ K})$), siendo esta muestra quien presenta un estado más ordenado. Lo anterior coincide con el hecho de que la resistividad eléctrica decrece más rápido en la muestra con $x=0.2$ y que la muestra con $x=0.6$ presente el menor decrecimiento.

Por último, la inserción de Co gobierna la estructura magnética de los compuestos y ésta a su vez gobierna las propiedades de transporte a bajas temperaturas; a menor concentración de Co, se conserva el ordenamiento antiferromagnético

de $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$; para concentraciones mayores de Co, la estructura es la misma que para $\text{DyCo}_2\text{B}_2\text{C}$ mientras que para 40 % y 60 % de Co, las soluciones pasan por un estado intermedio (helicoidal) entre el ordenamiento AF y el FM, tal como ha sido observado en la solución sólida $\text{Ho}(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{B}_2\text{C}$.

La variación de la interacción de intercambio indirecta, I_{ind} , indica que existe una competencia entre el comportamiento electrónico de las muestras (asociado con un menor número de electrones en el compuesto, dada la configuración electrónica del Co) y el comportamiento estructural o geométrico que depende de $\mathbf{R}_{ij}$ como se muestra en la Ec. (2.6) (debido a la diferencia de radio efectivo metálico entre Ni y Co), siendo más importante la contribución electrónica.

Los experimentos en $\text{Dy}(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{B}_2\text{C}$ ($0 \leq x \leq 1$) indican que los acoplamientos intraplanares son FM y, más importante, todos estos modos magnéticos ampliamente diferentes no son más que una variación en la secuencia de apilamiento de los planos del ion R^{3+} , como puede observarse en la estructura magnética de estos materiales. Se sugiere que la orientación de los momentos magnéticos a lo largo del eje z está gobernada por la Ec. (3.1). Esto es enfatizado por el hecho de que todos los vectores de onda magnéticos (Fig. 5.19) tienen una sola componente cartesiana distinta de cero, la cual es la componente z , a saber $\mathbf{k}_x = (0, 0, u_x)$ donde $u = 1, 0.49, 0.46$ y 0 para $x=0.2, 0.4, 0.6$ y 0.8 respectivamente.

Finalmente, como sugerencia para trabajos a futuro que den continuidad a este trabajo de investigación, sería interesante efectuar un cuidadoso cálculo teórico de propiedades electrónicas acoplado con un formalismo de susceptibilidad generalizada en estos sistemas $R(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{B}_2\text{C}$ con el fin de localizar teóricamente la presencia de los vectores de onda magnéticos orientados en la dirección z , en este caso, $\mathbf{k}_x = (0, 0, u_x)$. Además, se requiere de más trabajos teóricos y experimentales para mapear la influencia de estos modos magnéticos en las propiedades magnéticas, térmicas y de transporte y cómo evolucionan con la concentración de Co. La cuestión de la no conmensurabilidad así como la posible cuadratura a temperaturas más bajas podría ser el objetivo de futuros trabajos.

Bibliografía

- [1] K-H. Muller and V. N. Narozhnyi, Rep. Prog. Phys. **64**, 943 (2001); L. C. Gupta, Adv. Phys. **55**, 691 (2006).
- [2] P. C. Canfield, P. L. Gammel and D. J. Bishop, Physics Today **51**, 40 (1998).
- [3] J.W.Lynn, S. Skanthakumar, Q. Huang, S.K.Sinha, Z.Hossaini, L.C. Gupta, R. Nagarajan and C. Godart, Phys. Rev. B **55**, 10 6584 (1997).
- [4] T. Siegrist, H.W. Zandbergen, R.J.Cava, J.J.Krajewski and W.F.Peck Jr, Nature (London) **367**, 254 (1994).
- [5] T.Siegrist, R.J.Cava, J.J.Krajewski and W.F. Peck Jr, J. Alloys. Compd. **216**, 135, (1994).
- [6] A. Durán, E. Muñoz, S. Bernés and R. Escudero, J. Phys.: Condens. Matter **12**, 7595 (2000).
- [7] R. Nagarajan, C. Mazumdar, Z. Hossain, S. K. Dahr, K.V. Gopalakrishnan, L. C. Gupta, C. Godart, B.D. Padalia and R.Vijayaraghavan, Phys. Rev. Lett. **72** 274 (1994).
- [8] S. M. Loureiro, C. Kealhofer, C. Felser and R. J. Cava, Solid State Commun. **119**, 675 (2001).
- [9] L.C. Gupta, R. Nagarajan, Z. Hossain, C. Mazumdar, S.K. Dhar, C. Godart, C. Levy-Clement, B.D. Padalia and R. Vijayaraghavan, J. Magn. Magn. Mater. **140**, 4 2053 (1995).
- [10] S.K. Dhar, R. Nagarajan, Z. Hossain, E. Tominez, C. Godart, L.C. Gupta and R. Vijayaraghavan, Solid State Commun. **98** 985 (1996).
- [11] H. Eisaki, H. Takagi, R.J. Cava, B. Batlogg, J.J.Krajewski, W.F.Peck Jr, K. Mizuhashi, J. O. Lee and S. Uchida, Phys. Rev. B **50**, 647(1994).
- [12] E. Alleno, Z. Hossain, C. Godart, R. Nagarajan and L.C.Gupta, Phys. Rev. B **52**, 7428 (1995).
- [13] ¹² El Massalami, M. S. da Costa, R. E. Rapp and F. A. B. Chaves, Phys. Rev. B **62**, 8942 (2000).

- [14] B. Coqblin, *The Electronic Structure of Rare-earth Metals and Alloys: The Magnetic Heavy Rare-Earth* (Academic Press, New York, 1977).
- [15] R. E. Briones Moreno, tesis de doctorado, Universidad Federal de Río de Janeiro (2009).
- [16] M. ElMassalami, H. Takeya, B. Ouladdiaf, A. M. Gomes, T. Paiva and R. R. dos Santos, *J. Magn. Magn. Mater* **372**, 74 (2014).
- [17] M. ElMassalami, A.M. Gomes, T. Paiva, R.R. dos Santos and H. Takeya, *J. Magn. Magn. Mater.* **335**, 163 (2013).
- [18] M. ElMassalami, H. Takeya, B. Ouladdiaf, R. Maia Filho, A. M. Gomes, T. Paiva and R. R. dos Santos, *Phys. Rev. B* **85**, 174412 (2012).
- [19] H.M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **2**, 65 (1969).
- [20] L. Vegard, *Zeitschrift für Physik* **5**, 17 (1927).
- [21] M. A. Ruderman and C. Kittel, *Phys. Rev.* **96**, 99 (1954).
- [22] T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.* **16**, 45 (1956).
- [23] K. Yosida, *Phys. Rev.* **106**, 893 (1957).
- [24] P. G. de Gennes, *Compt. Rend.* **247**, 1836 (1958).
- [25] C. Kittel, *Introducción a la Física del Estado Sólido*, (Reverté, S.A., 2003).
- [26] P. Hlawiczka, *Introducción a la electrónica cuántica*, (Reverté S.A., 1977).
- [27] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Sauders College, 1976).
- [28] J. Jensen and A.R. Mackintosh, *Rare Earth Magnetism, Structures and Excitations* (Oxford Science Publications, New York, 1991).
- [29] <http://www.fq.uh.cu/dpto/qi/images/stories/pog/pag/ino2/transicion/transicion.htm>.
- [30] <http://platea.pntic.mec.es/~jdelucas/orbitalescuanticos.htm>.
- [31] <http://fineartamerica.com/featured/4f-electron-orbitals-general-set-dr-mark-j-winter.html>.
- [32] J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **41**, 208 (1932).
- [33] M. T. Hutchings, *Solid State Phys.* **16**, 227 (1964).
- [34] U. Gasser, P. Allenspach, F. Fauth, W. Henggeler, J. Mesot, A. Furrer, S. Rosenkranz, P. Vorderwisch and M. Buchgeiste, *Z. Phys. B* **101**, 345 (1996); U. Gasser, P. Allenspach, J. Mesot and A. Furrer, *Physica C*, **282-287**, 1327 (1997).

- [35] P. Boutron, Phys. Rev. B **7**, 3226 (1973).
- [36] M. ElMassalami, R. Moreno, H. Takeya, B. Ouladdiaf, J. W. Lynn, R. S. Freitas, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 436006 (2009).
- [37] B. Sternlieb, C. Stassis, A. I. Goldman, P. Canfield and S. Shapiro, J. Appl. Phys. **81**, 4937, (1997).
- [38] M. ElMassalami, R.E Rapp, F.A.B Chaves, R. Moreno, H. Takeya, B. Ouladdiaf, J. W. Lynn, Q. Huang, R. S. Freitas and N. F. Oliveria Jr., J. Phys.: Condens. Matter **21**, 046007 (2009).
- [39] D. R. Noakes and G. K. Shenoy, Phys. Lett. A **91**, 35 (1982).
- [40] A. S. Wills, C. Detlefs and P. C. Canfield Phil. Mag. **83**, 1227 (2003); R. Ballou, B. Ouladdiaf, *Neutron Scattering from Magnetic Materials*, (T. Chatterji, Amsterdam: Elsevier, 2006); Y. Alzyumov, V. E. Naish, R. P. Ozerov, *Neutron Diffraction of Magnetic Materials* (New York: Consultants, 1991).
- [41] J. Rodríguez- Carvajal, Physica B **55**, 192 (1993).
- [42] E. S. R. Gopal, *Specific heats at low temperatures* (Plenum Press, 1966).
- [43] A. Matthiessen, Rep. Brit. Ass. **32**, 144 (1862).
- [44] L. Nordheim, Ann. Phys. **9**, 664 (1931).
- [45] A. J. Dekker, Journal of Applied Physics **36**, 906 (1965).
- [46] Ø. Fischer, M. Decroux, A. Treyvaud, R. Chevrel and M. Sergent, Solid State Commun. **17**, 721 (1975); R. N. Shelton, R. W. McCallum and H. Adrian, Phys. Rev. Lett. **56A**, 213 (1976); B. T. Matthias, E. Corenzwit, J. M. Vanderberg and H. E. Barz, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **74**, 1334 (1977).
- [47] P. C. Canfield and I. R. Fisher, J. Crys. Growth **225**, 155 (2001).
- [48] A. Kreyssig, M. Loewenhaupt, J. Freudenberger, K. H. Müller and C. Ritter, J. Appl. Phys. **85**, 8 (1999).
- [49] B. K. Cho, P. C. Canfield and D. C. Johnston, Phys. Rev. B **52**, 3844 (1995).
- [50] C. Godart, L. C. Gupta, R. Nagarajan, S. K. Dhar, H. Noel, M. Potel, C. Mazumar, Z. Hossain, C. Levy-Clement, G. Schiffmacher, B. D. Padalia and R. Vijayaraghavan, Phys. Rev. B **51**, 489 (1995).
- [51] Y. Jinhua, T. Shishido, T. Sasaki, T. Takahashi, K. Obara, R. Note, T. Matsumoto and T. Fukuda J. Solid. State. Chem. **133**, 77 (1997).
- [52] M. Divis, K. Schwarz, P. Blaha, G. Hilscher, H. Michor and S. Khmelevskyi, Phys. Rev. B **62**, 10 (2000).

- [53] R. Coehoorn, *Physica C* **228**, 331 (1994).
- [54] P. Ravindran, B. Johansson and O. Eriksson, *Phys. Rev. B* **58**, 3381 (1998).
- [55] R. Falconi, A. Durán, M. Núñez-Regueiro and R. Escudero, *Phys. Status Solidi A* **208**, 9 (2011).
- [56] H. Schmidt and H. F. Braun, *Phys. Rev. B* **55**, 8497 (1997).
- [57] P. R. Bertussi, A. L. Malvezzi, T. Paiva and R. R. dos Santos, *Phys. Rev. B* **79**, 220513 (2009).
- [58] A. Amici, P. Thalmeier and P. Fulde, *Phys. Rev. Lett.* **84**(8), 1800 (2000).
- [59] C.V. Tomy, G. Balakrishnan, D. McK. Paul, *Physica C* **248**, 349 (1995).
- [60] S. Noguchi and R. Okuda, *Physica B* **194**, 1975 (1994).
- [61] F. G. Aliev, V. V. Pryadun, S. Vieira, R. Villar, J. Paredes, A. P. Levanyuk and V. I. Yarovets, *Euro Phys. Lett.* **25**, 143 (1994).
- [62] Z. Hossain, R. Nagarajan, S.K. Dhar, L.C. Gupta, *Physica B* **259–261**, 606 (1999).
- [63] B.K. Cho, P.C. Canfield and D.C. Johnston, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 163 (1996).
- [64] D.R. Sanchez, E.M. Baggio-Saitovitch, H. Micklitz and Sung-Ik Lee, *Phys. Rev. B* **71**, 024508 (2005).
- [65] R. Falconi, A. Durán and R. Escudero, *Phys. Rev. B* **65**, 024505 (2001).
- [66] A. A. Abrikosov, *Sov. Phys. JETP* **5**, 1174 (1957).
- [67] T. B. Reed, *Mat. Res. Bull.* **2**, 349 (1967).
- [68] P-E. Werner, L. Eriksson and M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.* **18**, 367 (1985).
- [69] ¹¹ Roisnel and J. Rodríguez-Carvajal in *Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7)*, edited by R. Delhez and E. J. Mittemeijer (Barcelona, España, 2001) p. 118.
- [70] M. L. Ramón García, *Introducción al Método de Rietveld*, http://xml.cie.unam.mx/xml/ms/Doctos/Manual_RietveldML1.pdf.
- [71] S. Forner, *Rev. Scientific. Inst.* **30**, 7 (1959).
- [72] ⁷ User's Manual 7000 series AC Susceptometer/DC Magnetometer, Lake Shore Cryotronics, Inc (1992).
- [73] L.J. Van der Pauw, *Philips Res. Repts.* **13**, 1, (1958).

- [74] <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/ill-hewat/dif/instruments.html>
- [75] A. Szytula and J. Leciejewicz, *Handbook of Crystal Structures and Magnetic Properties of Rare Earth intermetallics* (CRC Press, 1994).
- [76] M. ElMassalami, R. E. Rapp, F.A.B Chaves, H. Takeya and C. M. Chaves, Phys. Rev. B **67**, 224407 (2003).
- [77] W. E. Pickett and D. J. Singh, Phys. Rev. Lett. **72**, 3702 (1994).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Evolución de las propiedades estructurales, magnéticas, térmicas y electrónicas en las soluciones sólidas Dy(Ni_{1-x}Co_x)₂B₂C debido a la sustitución de Ni por Co.

ORIGINALITY REPORT

5%

SIMILARITY INDEX

PRIMARY SOURCES

1	repositorio.unal.edu.co Internet	117 words — 1%
2	addiehu.ehu.es Internet	96 words — 1%
3	ri.ujat.mx Internet	76 words — < 1%
4	addi.ehu.eus Internet	73 words — < 1%
5	miquiztli.cie.unam.mx Internet	69 words — < 1%
6	docplayer.es Internet	38 words — < 1%
7	livros01.livrosgratis.com.br Internet	37 words — < 1%
8	bdigital.unal.edu.co Internet	30 words — < 1%
9	bibdigital.epn.edu.ec Internet	28 words — < 1%
10	www.ncnr.nist.gov Internet	21 words — < 1%

11	Ahmed F. Mabied, Melanie Müller, Robert E. Dinnebier, Shunsuke Nozawa et al. " A time-resolved powder diffraction study of photodimerization kinetics of 9-methylantracene using a CCD area detector and parametric Rietveld refinement ", Acta Crystallographica Section B: Structural Science, 2012 Crossref	17 words — < 1 %
12	arxiv.org Internet	17 words — < 1 %
13	www.clubensayos.com Internet	16 words — < 1 %
14	1library.co Internet	15 words — < 1 %
15	dokumen.tips Internet	15 words — < 1 %
16	www.ptolomeo.unam.mx:8080 Internet	15 words — < 1 %
17	export.arxiv.org Internet	14 words — < 1 %
18	qdoc.tips Internet	12 words — < 1 %
19	rraae.cedia.edu.ec Internet	12 words — < 1 %
20	www.bdigital.unal.edu.co Internet	12 words — < 1 %
21	FIDEL SALAS VICENTE. "Investigación y modelización de la adherencia, el desgaste y la fenomenología de daño asociada a la rodadura en contactos rueda-carril de aceros al carbono y bainíticos.", Universitat Politecnica de Valencia, 2015	11 words — < 1 %

22	hdl.handle.net Internet	11 words — < 1%
23	patents.google.com Internet	11 words — < 1%
24	prezi.com Internet	11 words — < 1%
25	repositorio.udec.cl Internet	11 words — < 1%
26	Moisés Pastor Gadea. "Aportaciones al reconocimiento automático de texto manuscrito", Universitat Politecnica de Valencia, 2007 Crossref Posted Content	10 words — < 1%
27	apps.dtic.mil Internet	10 words — < 1%
28	phatenea.usc.es Internet	10 words — < 1%
29	www.slideshare.net Internet	10 words — < 1%

EXCLUDE QUOTES ON
EXCLUDE BIBLIOGRAPHY ON

EXCLUDE SOURCES OFF
EXCLUDE MATCHES < 10 WORDS