

BIBLIOTECA  
D.I.F.U.S.- UNISON

UNIVERSIDAD DE SONORA

---

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACION EN FISICA



EL SABER DE MIS HIJOS  
HARÁ MI GRANDEZA

PROPIEDADES MAGNETICAS Y DE  
TRANSPORTE DE LOS COMPUESTOS  
 $UFe_x$  Y  $UCo_2Al_3$

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
DOCTOR EN FISICA  
P R E S E N T A :  
EDUARDO VERDIN LOPEZ

DIRECTOR DE TESIS:

DR. ROBERTO ESCUDERO DERAT

FEBRERO DE 2005

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Dedico esta tesis  
a mi esposa y mis hijos.

## AGRADECIMIENTOS:

Una Persona de 57 años, haciendo el Doctorado.  
Indudablemente tiene mucho que Agradecer.

Instituciones: Universidad de Sonora en sus Departamentos de Investigación en Física y Departamento de Física.  
Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM, en especial el Laboratorio de Bajas Temperaturas y Criogenia.

Apoyos Económicos: Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT).  
Programa de Mejoramiento al Profesorado (PROMEP-SEP).

Al Director de Tesis: Dr. Roberto Escudero Derat.

Al Jurado por la lectura y correcciones a esta Tesis: Dr. Alejandro Durán Hernández, Dr. Roberto Escudero Durat, Dr. Raúl Pérez Salas, Dr. Ricardo Rodríguez Mijangos.

Apoyo y discusión en el Proceso de elaboración: Dr. Francisco Morales Leal, Dr. Doroteo Mendoza, Dr. Alejandro Durán.

Apoyo Técnico: Dr. Sylvain Bernes por la Caracterización de los cristales.  
Dr. José Guzmán por estudios de Microscopía de Barrido.  
Ing. Fernando Silvar, por el abastecimiento de helio líquido, imprescindible para el desarrollo experimental.

A los compañeros de cubículo: Durán, Richard, Benito, Eliel, Chucho, Raulito, Huitzilín, Alma, Sigifredo, Roberto y Angel.

A los compañeros de lucha social (ININES): Benito, Emiliano, Raúl, Rosa María, Roberto, Gilberto, Alex, Pacheco.

Al apoyo Familiar de toda la vida:

Mi Madre.

Mi Padre.

Mi Hermano.

Sara y Alfonso Ferro López-Arce.

Jorge y Tachita López- Arce Carvajal.

Al amigo:

Madero, Roberto, Benito.

Faltan más pero la memoria falla.....

# Índice general

<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>7</b>
<b>2. ASPECTOS TEÓRICOS</b>	<b>11</b>
2.1. SUPERCONDUCTIVIDAD . . . . .	11
2.1.1. Teoría Microscópica BCS . . . . .	12
2.1.2. Una descripción de la superconductividad (De acuerdo a BCS) . . . . .	13
2.1.3. Propiedades de transporte y magnéticas . . . . .	16
2.2. MAGNETISMO . . . . .	19
2.2.1. Magnetismo a $T > T_{C_0}$ . . . . .	21
2.2.2. Magnetismo a $T < T_{C_0}$ . . . . .	23
2.2.3. Fenomenología del magnetismo . . . . .	24
2.2.4. Momento Localizado en Sólidos . . . . .	27
2.2.5. Magnetismo en bandas . . . . .	32
2.2.6. Inestabilidad en Magnetismo Localizado . . . . .	38
2.3. EFECTO KONDO . . . . .	41
2.4. FERMIONES PESADOS . . . . .	42
2.4.1. Breve guía de propiedades . . . . .	44
2.5. TEMAS ENTRELAZADOS, DE INTERÉS . . . . .	46
2.5.1. Electrones itinerantes contra localizados . . . . .	46
2.5.2. Origen del comportamiento como líquido de Fermi . . . . .	47
2.5.3. Naturaleza de la superconductividad . . . . .	47
<b>3. PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS <math>UF_{e_x}</math></b>	<b>53</b>
3.1. INTRODUCCIÓN . . . . .	53
3.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL . . . . .	56
3.2.1. Preparación de las muestras . . . . .	56
3.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS . . . . .	62

3.3.1.	Imágenes y Microanálisis . . . . .	62
3.3.2.	Método de desaparición de fase . . . . .	62
3.3.3.	Fases en los compuestos sin y con recocido . . . . .	64
3.4.	MEDICIONES DE TRANSPORTE . . . . .	65
3.4.1.	Muestras templadas (As Casting) . . . . .	67
3.4.2.	Muestras recocidas (annealing) . . . . .	69
3.5.	MEDICIONES MAGNÉTICAS . . . . .	70
3.5.1.	Magnetismo en muestras templadas . . . . .	71
3.5.2.	Magnetismo en muestras recocidas . . . . .	72
3.6.	INFLUENCIA MAGNÉTICA . . . . .	74
3.6.1.	Magneto-resistencia en muestras recocidas . . . . .	75
3.7.	ANÁLISIS Y CONCLUSIONES . . . . .	81
<b>4.</b>	<b>PROPIEDADES DEL COMPUESTO <math>UCo_2Al_3</math></b>	<b>87</b>
4.1.	ALGUNAS PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS $UPd_2Al_3$ y $UNi_2Al_3$ . . . . .	89
4.2.	PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN . . . . .	90
4.2.1.	Preparación . . . . .	90
4.2.2.	Caracterización. . . . .	92
4.3.	PROPIEDADES DE LA MUESTRA BULTO $UCo_2Al_3$ . . . . .	96
4.4.	SELECCIÓN DE LA FASE $UCo_2Al_3$ . . . . .	99
4.4.1.	Caracterización de la fase $UCo_2Al_3$ . . . . .	100
4.5.	TRANSPORTE EN EL CRISTAL $UCo_2Al_3$ . . . . .	103
4.5.1.	Resultados . . . . .	105
4.6.	MAGNETISMO EN EL CRISTAL $UCo_2Al_3$ . . . . .	109
4.6.1.	Resultados Magnéticos . . . . .	110
4.7.	MAGNETORESISTENCIA EN EL CRISTAL $UCo_2Al_3$ . . . . .	111
4.7.1.	Resultados de Magneto-resistencia . . . . .	111
4.8.	ANÁLISIS Y CONCLUSIONES . . . . .	113
<b>A.</b>	<b>HORNO DE INDUCCIÓN POR RADIOFRECUENCIA</b>	<b>119</b>
A.1.	COMPONENTES ELÉCTRICAS . . . . .	122
A.2.	OBTENCIÓN DE UNA ALEACIÓN . . . . .	123
A.2.1.	Rutina típica . . . . .	123
<b>B.</b>	<b>MAGNETÓMETRO</b>	<b>127</b>
B.1.	SQUID . . . . .	128
B.2.	BOBINAS SUPERCONDUCTORAS DE DETECCIÓN . . . . .	129

ÍNDICE GENERAL

5

B.3. EL IMÁN SUPERCONDUCTOR . . . . . 130



T  
E  
C  
N  
I  
C  
O

# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN

Fenómenos como Superconductividad, Magnetismo y Fermiones Pesados, para la gente que se dedica al estudio de los metales le parece sumamente interesante. El entendimiento de cada una de las manifestaciones anteriores está muy lejos de estar completa y con mucho, de ser una teoría unificada. En los últimos años se empiezan a desarrollar nuevos materiales que muestran los tres fenómenos, si bien en diferentes condiciones magnéticas o de temperatura, aunque existen algunos en que éstas se pueden traslapar ocasionalmente. Una propiedad clave, común en ellos, es la densidad de estados en el nivel de Fermi. La temperatura crítica superconductor, los mecanismos de ordenamiento magnético, la magnificación de la masa electrónica, todos ellos se ven afectados de una forma u otra aumentan con el incremento de la densidad de estados en el nivel de Fermi. El uranio si bien no el único, es un componente clave en la elaboración de estos nuevos materiales mencionados. Sus electrones de la capa  $5f$ , tienen una extensión espacial grande que ubica el límite exterior de su corazo inusualmente alejado del núcleo (comparado con los electrones  $4f$  de los lantanidos), pero sin llegar a desligarse completamente de él. Debido a esto, cuando se integra en una aleación el orbital puede "penetrar" en la banda de conducción, contribuyendo a aumentar su densidad estados, ya sea en estado ligado como híbrido o bien como estado electrón itinerante.

La cantidad de preguntas sin respuestas acerca de las propiedades anteriores motivó el hacer el estudio en materiales con uranio. Creemos que existen materiales con uranio, en los cuales aun hay pequeños huecos que no han sido estudiados y que podrían contribuir en algo para el análisis global.

Escogemos para nuestro estudio el  $U_6Fe$  como miembro representativo de los

compuestos binarios de uranio y al  $UCo_2Al_3$  como un nuevo representante de la familia de los ternarios  $UM_2Al_3$  con  $M = Pd$  y  $Ni$ .

En nuestro primer estudio presentado en esta tesis, analizamos los cambios provocados en el uranio, al integrarse el hierro como impureza creciente, hasta la obtención del compuesto binario  $U_6Fe$ . Este compuesto, sumamente estudiado, manifiesta un estado superconductor, se comporta como fermión pesado, y además se muestra ordenamiento magnético, todo lo anterior hace al  $U_6Fe$  ideal para el uso del uranio como una sonda dentro de su zona de interacciones.

Después de estudiar los espectros de rayos X y sus propiedades magnéticas y de transporte, se nota que: El exceso de hierro aumenta en el uranio su temperatura crítica superconductor, en un orden de magnitud. Es especialmente interesante el ordenamiento magnético que el recocido produce en las muestras; ya que se da sin afectar la superconductividad manifestada. Además produce un inusual aumento de la fracción Meissner del material.

En el siguiente estudio presentado, se hace un seguimiento de los interesantes compuestos ternarios  $UPd_2Al_3$  y  $UNi_2Al_3$ , que manifiestan una coexistencia entre la superconductividad, y el magnetismo dentro de un comportamiento de fermión pesado. Con la sustitución del Co por el Ni, se logró formar un compuesto isomorfo a los ya mencionados. El compuesto de composición  $UCo_2Al_3$ , es un compuesto no reportado hasta la fecha, por lo que sus resultados son inéditos.

La caracterización del cristal confirma la misma simetría y estructura cristalina que sus parientes. Medidas de resistividad permitieron saber que este compuesto no es superconductor a  $T > 1,8$  K, y en cambio sí muestra una interesante anisotropía en la resistividad. Cuando se exponen a campos magnéticos, las curvas de resistividad conservan su anisotropía, sin perder su forma. Un comportamiento tipo fermión pesado en una dirección y uno tipo metal en la otra, hacen más interesante el estudio. Sobresale el comportamiento a bajas temperaturas, en el cual en una dirección muestra un mínimo, que refleja un comportamiento tipo Kondo en su resistencia, y que no se disuelve cuando se le aplican campos magnéticos de hasta un tesla. En la otra dirección en cambio la modificación de la pendiente de la curva de resistividad se da en el máximo cerca de 100 K y después desciende regularmente al bajar la temperatura. Las curvas de resistividad en esta dirección no son desplazadas a valores menores de resistividad como su contraparte cuando son afectadas por el campo magnético. Las mediciones de magnetización en cristales muestran una anisotropía, semejante a la mostrada por los compuestos cercanos

$UPd_2Al_3$  y  $UNi_2Al_3$ . Las curvas en modos ZFC y FC, en una dirección muestra claramente un comportamiento semejante a la fase spin-glass magnética a una temperatura de 12 K.

Esta tesis está estructurada para describir las investigaciones en forma independiente. En el primer capítulo tratamos de exponer los fundamentos teóricos de la superconductividad, magnetismo, efecto Kondo y finalmente características de los fermiones pesados. En éste se trató de evitar el uso de desarrollos matemáticos, para abundar en el aspecto cualitativo de los fenómenos. En el capítulo dos se describe la investigación acerca de la impurificación del uranio con el hierro, iniciando con la preparación de las muestras, para seguir con la caracterización de ellas, las mediciones, los resultados y las conclusiones. El capítulo tres sigue el mismo formato, la investigación describe la preparación de las muestras de  $UCo_2Al_3$ , caracterización, mediciones, resultados y conclusiones. Se anexan dos apéndices en los cuales se describe en forma somera el funcionamiento del horno que sirvió para la preparación de las muestras. En el segundo se hace una explicación acerca del magnetómetro usado en la medición magnética.



## Capítulo 2

# ASPECTOS TEÓRICOS

En este capítulo tratamos de describir en forma cualitativa la forma en que se explican los fenómenos de la superconductividad, magnetismo, efecto Kondo y fermiones pesados. En la superconductividad se habla de la teoría microscópica BCS, se enuncian algunas conclusiones importantes y después se describe cualitativamente esta misma. En el magnetismo, se trata de abarcar las más conocidas de las manifestaciones de él y se recurre a exponer las ideas claves en la descripción de ellas. El efecto Kondo se describe en forma fenomenológica sin perder de vista su importancia dentro del medio. Por último describimos las características definitorias que identifican a los fermiones pesados.

### 2.1. SUPERCONDUCTIVIDAD

Un Superconductor perfecto es un material que, cuando se enfría debajo de una temperatura crítica  $T_c$ , exhibe dos propiedades características, resistencia eléctrica nominalmente cero y diamagnetismo perfecto. A temperaturas más altas se comporta como un metal normal y ordinariamente no es un buen conductor, algunos son débilmente diamagnéticos y otros son paramagnéticos. Debajo de  $T_c$  presentan una conductividad eléctrica perfecta y un diamagnetismo perfecto o por lo menos bastante pronunciado. Dependiendo de la forma como se expulsa el campo magnético de su interior los superconductores se clasifican en tipo I (expulsión total) y tipo II (expulsión total y/o parcial).

### 2.1.1. Teoría Microscópica BCS

La teoría propuesta por J. Bardeen, L. Cooper y J. R. Schrieffer en 1957 y conocida por BCS [1], se basa en la existencia de una interacción atractiva neta entre electrones que se encuentran dentro de un estrecho intervalo de energía cerca de la superficie de Fermi. Esto produce un estado base separado de los estados excitados por una brecha de energía. Esta interacción atractiva forma estados ligados singuletes de dos electrones en el espacio de los momentos, que llaman pares de Cooper. La teoría BCS presupone la formación de los pares de Cooper a través de un potencial atractivo electrón-electrón  $V(\omega)$ . La aproximación más simple supone  $V(\omega) = V$  para electrones con energías dentro del intervalo  $E_F \pm E_D$  y  $V = 0$  fuera de este intervalo, donde  $E_F$  es la energía de Fermi y  $E_D$  es una energía limitante que, en el caso de un mecanismo fonónico, es igual a la energía de Debye  $k_B\Theta_D$  característica de las vibraciones de la red, siendo  $\Theta_D$  la temperatura de Debye. Una ecuación integral se resuelve para dar las siguientes expresiones para la temperatura de transición  $T_c$  y la brecha de energía  $E_g$

$$T_C = 1.134\Theta_D \exp[-1/\lambda] \quad (2.1)$$

$$E_g = 4E_D \exp[-1/\lambda] \quad (2.2)$$

donde la interacción electrón-electrón representada por  $\lambda = VN(E_F)$  es una constante adimensional, también llamada constante de acoplamiento electrón-fonón, y  $N(E_F)$  es la densidad de estados en el nivel de Fermi. El cociente de las ecuaciones anteriores lleva a

$$\frac{E_g}{k_B T_C} = 3.528 \quad (2.3)$$

ecuación que es independiente de la forma de  $V(\omega)$ . Algunos autores designan la energía de la brecha  $E_g$  por  $2\Delta$ , en este escrito se usarán indistintamente.

### Conclusiones de la teoría BCS

La teoría BCS se llega a las siguientes conclusiones:

- La brecha energética  $E_g$  es proporcional a la temperatura de transición de acuerdo a la ecuación 2.3.

- Las Ecuaciones de London son una consecuencia de la teoría BCS y por lo tanto uno esperaría la existencia del estado de diamagnetismo perfecto por debajo de la  $T_C$  con el valor  $\chi = -1/4\pi$  en unidades CGS.
- La temperatura de transición está relacionada con la temperatura de Debye  $\Theta_D$ , la constante de acoplamiento electrón-fonón  $\lambda$  y la densidad de estados  $N(E_F)$  en la superficie de Fermi.
- Hay una discontinuidad en el calor específico por la contribución electrónica a la temperatura de transición dada por

$$\frac{C_S - C_n}{C_n} = 1.43 \quad (2.4)$$

donde los subíndices S y n denotan los estados superconductor y normal respectivamente.

- El flujo magnético está cuantizado con el valor  $\Phi_0 = hc/2e$ .
- Debido al acoplamiento fonónico la temperatura de transición depende de la masa isotópica promedio de acuerdo a la expresión

$$T_C \approx M^{-\alpha} \quad (2.5)$$

donde  $\alpha = \frac{1}{2}$  para un modelo BCS.

### 2.1.2. Una descripción de la superconductividad (De acuerdo a BCS)

Los resultados cualitativos de esta teoría pueden resumirse pictóricamente como se representa en la figura 2.1. Primeramente, un metal no-superconductor en el cero absoluto tiene todos sus estados de energía de la banda de conducción llenos hasta la energía de Fermi  $E_F$ , siempre con la restricción impuesta por el principio de Pauli. Sin embargo, cuando la temperatura se incrementa, varias excitaciones son creadas y algunos electrones ocupan estados de más alta energía formando cuasi partículas de Landau (electrón/hueco) [2]. consecuentemente, a una temperatura T diferente de cero, la situación sería como se muestra en el lado izquierdo de la figura 2.1,



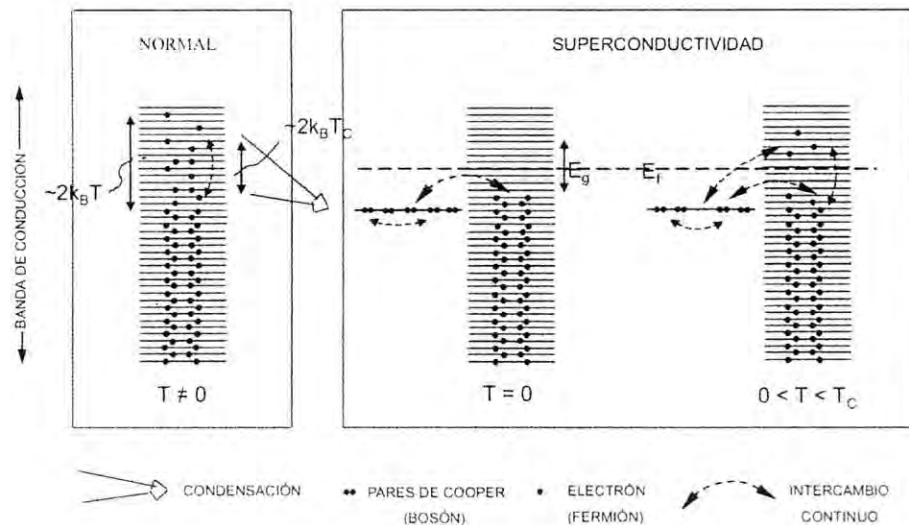


Figura 2.1: Diagrama de bandas de conducción para estado normal y superconductor.

misma que es aplicable a un estado normal de un superconductor. Es conveniente mencionar que en circunstancias normales únicamente electrones que tienen energías dentro de un intervalo de  $k_B T$  alrededor de  $E_F$ , pueden contribuir a los efectos del transporte electrónico, ya que dentro de este ancho de banda existe un equilibrio dinámico debido al constante intercambio de electrones entre estos estados, y corresponde a la continua creación y aniquilación de cuasipartículas. Una vez que la temperatura se baja y se aproxima a la crítica superconductor ( $T_c$ ), se piensa que unos pocos de los electrones itinerantes que caen en la banda  $k_B T_c$  de  $E_F$ , encuentran circunstancias óptimas, y forman pares de Cooper de una vida corta que depende de la temperatura (fluctuaciones). Cuando la temperatura se sigue bajando y se cruza el umbral de  $T_c$ , el material se transmuta abruptamente al estado superconductor. En el límite teórico del cero absoluto todos estarían en el estado superconductor, ocupando un solo nivel de energía. Es decir todos los electrones dentro del intervalo de  $k_B T_c$ , aproximadamente  $10^{-4}$  de los electrones itinerantes (del orden de  $10^{25}$  por  $m^3$ ) formarían pares de Cooper. En el espacio real esto significa que su movimiento es correlacionado, como se muestra pictóricamente en la mitad de abajo de la figura 2.1. El centro de masa de cada par está ya sea en reposo o si existe una corriente electrónica, moviéndose con una ve-

locidad común en esa dirección. La correspondiente situación se muestra en el diagrama para  $T=0$  de la figura. Los pares de Cooper son condensados dentro en un solo estado de energía que cae alrededor de  $k_B T_c$  por debajo de  $E_F$ . Una consecuencia de esta condensación es la formación de una brecha de energías prohibidas ( $E_g$ ), dentro de la banda de conducción y centrada en la energía de Fermi (existe una clase de superconductores que no aparentan tener una brecha de energía, superconductores gapless). En el cero absoluto esta brecha separa los estados electrónicos completamente llenos de los enteramente vacíos. Esta es la energía mínima necesaria para romper un par de Cooper y liberar sus constituyentes dentro de los estados vacantes como dos cuasielectrones normales. El ancho de la brecha de energía es dependiente de la temperatura; es cero a  $T_c$  y es monótonamente creciente hasta un valor máximo en el cero absoluto, su energía es alrededor de  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$  eV. Esta energía es alrededor de  $10^3$  a  $10^4$  veces mayor que la energía de ligadura de un par de Cooper del orden de  $10^{-8}$  eV. La diferencia entre estas cantidades proviene de que la superconductividad no la produce un par de Cooper aislado, sino de una alta densidad con correspondientemente grandes interacciones. Esta interacción colectiva entre los muchos pares producen una fuerte atracción adicional entre los constituyentes de cualquier par y esto da lugar a la brecha de energía. Para una temperatura arriba del cero absoluto, un metal superconductor se encuentra en un estado excitado, consistente de un número de electrones (la mayoría provenientes de pares de Cooper rotos) que han sido transferidos a través de la brecha de energía hasta los estados de energía vacantes. Simultáneamente se encuentran presentes electrones que aun se encuentran como pares correlacionados como si ellos estuvieran en el estado base (ver el caso de cuando  $0 < T < T_c$  de la figura 2.1). Los electrones excitados se comportan como los cuasielectrones de un metal normal; ellos pueden ser excitados fácilmente a estados de energías más altas. Sin embargo los pares individualmente solo pueden ser excitados si se dispone de suficiente energía para puentear la brecha de energía  $E_g$ , y sólo pueden perder energía en situaciones tan improbables que se consideran despreciables. Es esta resistencia al cambio, de los electrones correlacionados, lo que se considera la esencia de la superconductividad, y se puede entender como sigue. Podemos decir que los pares de Cooper son Bosones; y están todos agrupados ocupando un solo estado colectivo de energía. Es decir todos los pares de Cooper en la muestra deben de tener exactamente la misma energía. Así cuando se aplica un campo eléctrico este no afecta el momento de un par sino que a todos los pares en su conjunto, los que experimentan la misma velocidad

de arrastre bajo la influencia dada. El transporte de carga resultante, es la supercorriente, y se ve que ésta solo puede ser establecida en pasos arbitrariamente pequeños que simultánea y coherentemente incrementan el momento de todos los pares de Cooper (esta es la forma que experimentalmente se inicia una supercorriente). En el mismo contexto un par de Cooper puede reducir su momento solo por colisiones con un fonón o con iones de impurezas, igualmente solo si todos los pares simultáneamente sufren la misma pérdida de energía. Claramente la probabilidad de que esto suceda es realmente inexistente y por lo tanto una vez que se establece una supercorriente esta no puede ser parada por dispersiones.

### 2.1.3. Propiedades de transporte y magnéticas

En el estudio de los materiales superconductores, los experimentos más comunes que permiten establecer el estado, son la medición de las propiedades de transporte y magnéticas. Por esta razón es conveniente hablar brevemente de ellas, tanto en el estado normal como superconductor.

#### Resistividad

La resistividad eléctrica en un metal, está asociada al comportamiento de los electrones itinerantes ante la acción de un campo eléctrico. El tránsito de ellos es muy dependiente de la temperatura y generalmente revela información de la estructura microscópica en la que se mueven.

**En metales no superconductores** Un conductor eléctrico típico, a altas temperaturas depende linealmente con ella y a bajas sigue una dependencia del tipo ley de Bloch es decir como  $T^5$ . A partir del descubrimiento de los superconductores de alta temperatura crítica, el intervalo de temperaturas críticas amplió su umbral superconductor, pudiendo ubicarse en las dos regiones. Una característica común, es que el valor de la resistividad a temperatura ambiente, es de uno a tres ordenes de magnitud menor que la de los superconductores.

**En metales superconductores** Como ya se mencionó anteriormente, la resistividad es cero en el estado superconductor, pero ésta no se alcanza a una temperatura predecible, y su comportamiento antes y después de su  $T_c$ , puede contestar muchas preguntas del estado superconductor. De los elementos de

la tabla periódica se conocen solo 48 [3] que son superconductores, algunos lo son solo bajo presión y otros en película delgada el de más alta  $T_c$  es el Nb con  $T_c = 9,25$  K, todos ellos tienen su transición superconductor en la región de Bloch. Para muchos compuestos y aleaciones superconductoras, existe una tendencia de la resistividad a seguir el comportamiento  $\rho = \rho_0 + T^2$  a temperaturas cercanas a  $T_c$  [4], compuestos superconductores de metales de transición presentan un comportamiento tipo  $T^3$  [5] a temperaturas altas realmente no hay una tendencia definida, si bien algunos autores piensan en un comportamiento que refleja una combinación entre conductor y semiconductor.

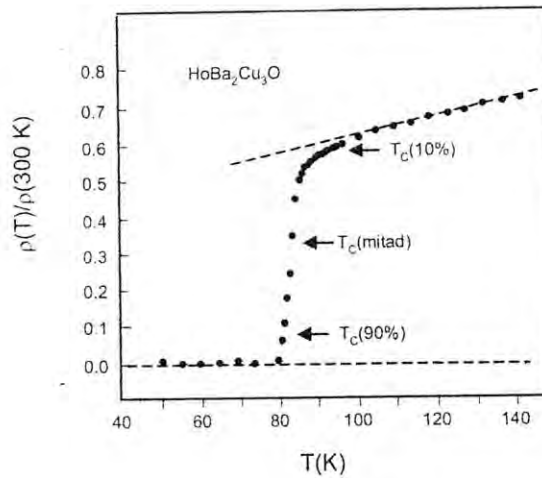


Figura 2.2: En esta se muestran, a partir de una curva de resistividad normalizada de  $HoBa_2Cu_3O_7$ , algunos criterios que se siguen para medir la temperatura crítica superconductor.

Para ubicar la temperatura de transición  $T_c$  de un superconductor, no existe un criterio único, muchos autores la toman en el onset, 5%, 10%, punto medio, 90%, 95% y el punto donde la resistencia es cero, en la figura 2.2 se muestra la colocación de estos en una curva de resistividad típica [6]. El onset o punto de 0%, se ubica normalmente en el lugar donde la curva experimental inicia su caída por debajo de una curva extrapolada del comportamiento a altas temperaturas, se muestra como una línea punteada en la figura 2.2. El criterio que se utilizará a lo largo de esta tesis, para el valor de  $T_c$ , será tomarlo en el punto medio, entre el 90% y el 10% de  $\rho_0$ , donde

$\rho_0$  es el valor de la resistividad en el onset. En las medidas de resistividad la  $T_c$  indica el inicio de la transición superconductor del material y puede ser que solo una pequeña parte de él sea superconductor, pero suficiente como para establecer un camino de supercorriente entre los electrodos de medición y producir una resistencia cero.

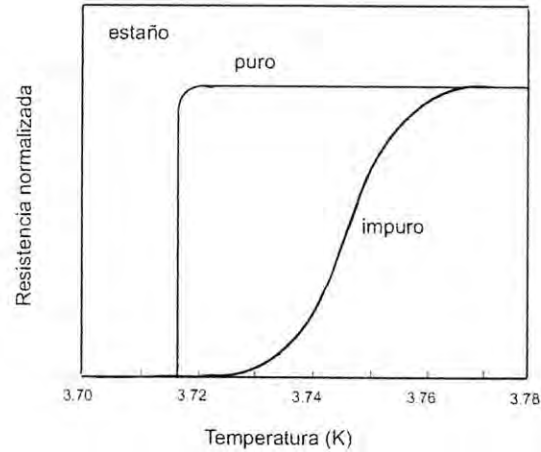


Figura 2.3: Las curvas presentadas, muestran como las impurezas afectan la forma de la resistividad vs temperatura [7].

Desde el punto de vista teórico, la transición resistiva del estado normal al superconductor debe ser aguda, experimentalmente algunas veces ocurre gradualmente y a veces en forma abrupta, se piensa que lo estrecho de la transición es un reflejo de la pureza de la muestra, como ejemplo se puede ver la transición que ocurre en el estaño puro e impuro ver figura 2.3, el mismo reporte de Bednorz y Muller refleja esto para superconductores de alta  $T_c$ . Un campo eléctrico, en una situación de equilibrio, actuando en un superconductor, no podría establecerse, sería igual a cero. Como la resistencia es cero, cualquier campo arbitrariamente pequeño produciría una corriente infinita, lo cual es imposible. El campo eléctrico actuaría solo sobre la parte no superconductor del material, en un superconductor la corriente no produce caídas de voltaje.

**Magnetismo** La propiedad conocida como diamagnetismo perfecto, significa que  $\chi = -1$ , es decir en la ecuación

$$\vec{B} = \mu \vec{H}(1 + \chi), \quad (2.6)$$

$$= \mu(\vec{H} + \vec{M}) \quad (2.7)$$

es equivalente a decir que no puede haber campo  $\vec{B}$  dentro de un diamagneto perfecto porque la magnetización  $\vec{M}$  es directamente opuesta al campo  $\vec{H}$  y por lo tanto cancela este:

$$\vec{M} = -\vec{H} \quad (2.8)$$

Cuando un superconductor es colocado entre los polos de un imán, las líneas de campo  $\vec{B}$  provenientes del imán rodean éste en lugar de entrar, y su campo interno propio permanece cero, ver figura 2.4. Hay dos aspectos del diamagnetismo perfecto en superconductores. El primero es la exclusión del flujo: Si un material en el estado normal es enfriado a campo cero (ZFC zero field cooling), es decir llevado debajo de  $T_c$  sin ningún campo magnético presente, y a continuación se le aplica uno, en estas condiciones el campo no entra en el superconductor. El segundo aspecto es la expulsión del flujo: si el mismo material en el estado normal es colocado en un campo magnético, éste penetrará. Si entonces este material es enfriado (FC field cooling), debajo de la temperatura crítica, el campo será expulsado del interior, a esto se le llama efecto Meissner. Si bien en los dos procesos ZFC y FC el campo es cero en el interior, estos no son equivalentes.

## 2.2. MAGNETISMO

Un campo magnético  $\vec{H}$  puede ser generado por corriente eléctrica y por los dipolos magnéticos. Dentro de un material coexisten varias manifestaciones magnética: la magnetización  $\vec{M}$ , que es la suma de los momentos magnéticos de los iones atómicos por unidad de volumen, el producido como consecuencia del carácter finito del material, expresado como un campo de demagnetización  $\vec{H}_D$  (su valor depende de la geometría del material) y el campo magnético externo ( $\vec{H}$ ) aplicado al material. Todos estos se manifiestan como una inducción magnética a través de la constante  $\mu_0$ .

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{H}_D + \vec{M}) \quad (2.9)$$

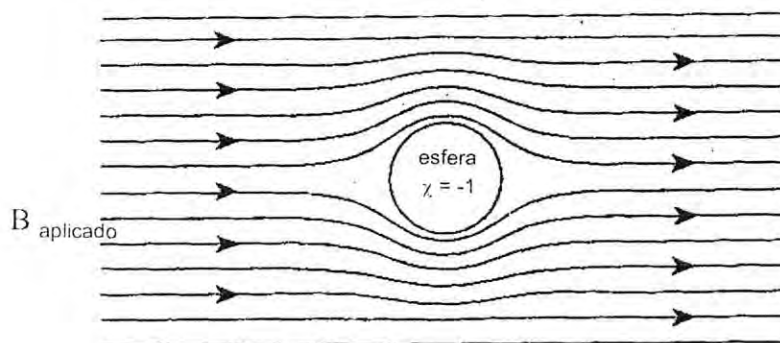


Figura 2.4: En ésta mostramos como, las líneas de campo magnético, se comportan ante la presencia de un superconductor.

En el momento magnético atómico o iónico ( $\vec{\mu}$ ) se está considerando la contribución magnética de las corrientes electrónicas y la de los espines al considerar el momento magnético atómico como  $\vec{\mu} = (\vec{L} + 2\vec{S})$ . El número de momentos magnéticos en un material dado es constante, la magnetización no lo es (es una suma vectorial y depende de la orientación de los momentos), y en si representa una cantidad macroscópica medible (una variable termodinámica), que toma en cuenta promedios, que pueden ser espaciales, térmicos, magnéticos o de cualquier otra propiedad que interaccione con ellos. Esta cantidad entonces depende del entorno físico en el cual se encuentran los átomos, como puede ser la estructura de la red cristalina, la temperatura y los campos aplicados. De lo anterior se desprende que: del análisis de la magnetización de un material se puedan conocer las propiedades intrínsecas del mismo. En el caso especial de que exista una dependencia de la forma  $\vec{M} = a + \chi\vec{H}$  entre la magnetización y el campo magnético, se permite la definición de una propiedad magnética escalar, constante y sin unidades, que llamamos la susceptibilidad magnética ( $\chi$ ), la que representa el momento magnético inducido por un campo magnético por unidad de volumen. La gran capacidad de respuesta de la magnetización o la susceptibilidad a múltiples estímulos y que reflejan el carácter microscópico de los materiales, es lo que

hace la investigación del magnetismo en materiales realmente interesante y de vanguardia. Y que, al igual que los ensembles termodinámicos necesitan de una estadística cuántica para su explicación.

### 2.2.1. Magnetismo a $T > T_{C_0}$

Para estudiar el comportamiento magnético con la temperatura de los materiales, se decidió separar el estudio en dos partes, uno para temperaturas por arriba y otro por debajo de una temperatura  $T_{C_0}$  que llamamos de corte. Se escogió de esta manera, con el fin de resaltar una propiedad, particular de los materiales magnéticos, basado en la existencia de una temperatura de corte  $T_{C_0}$  que separa, térmicamente, los materiales que ordenan magnéticamente en forma espontánea (sin campo externo), de los que no. También se puede pensar que separa fenómenos de orden, de largo y de corto alcance.

Primero describiremos el magnetismo cuando no existe interacción entre los iones magnéticos del sólido, en estos la magnetización es debida a una tendencia colectiva de alineación (debida al campo aplicado) entre los iones magnéticos que compite con el desorden provocado por la temperatura. La alineación anterior solo puede ser inducida, si se le somete al material a la acción de un campo magnético externo o interno.

En los materiales el efecto del campo magnético aplicado afecta a todos los electrones en movimiento, tanto a su carga eléctrica como a su espín, en particular a los electrones de los iones, que pueden estar en una capa completa o en una incompleta, en capa completa la contribución a la magnetización es negativa y en la incompleta positiva.

En los materiales que se designan con el nombre de diamagnéticos, la contribución mayoritaria es debida a los electrones en orbitales de capa llena, por lo que es común en elementos de capa completa.

En los materiales diamagnéticos, la susceptibilidad es constante, negativa e independiente de la temperatura y en una gráfica de  $\chi$  vs  $T$  se vería como una recta paralela al eje de la temperatura, en el lado negativo.

El máximo valor de susceptibilidad que puede tener un material diamagnético es de  $-1/4\pi$  o  $-1$ , dependiendo del sistema de unidades empleado, un ejemplo del caso extremo se da en los materiales superconductores, cuando todo su material es superconductor.

El término paramagnético se aplica, a los materiales, cuya contribución mayoritaria a la magnetización, es debida a los electrones de capas incom-



pletas y por lo tanto su susceptibilidad es positiva.

En los paramagnetos las interacciones entre iones magnéticos es muy pequeña (comparada con la térmica) o cero, y la susceptibilidad responde a la temperatura como una hipérbola positiva, con sus asíntotas cruzando el origen, es decir con una temperatura de corte que se da a  $T = 0$  K. Los materiales que entran en esta clasificación se alinean pero nunca se ordenan magnéticamente.

Las propiedades mencionadas arriba se refieren al efecto, que un campo magnético, causa a los electrones que se encuentran sujetos a los iones, también conocidos como electrones localizados.

En los metales, en particular, también se dan manifestaciones magnéticas debido a los electrones de conducción, como estos no están sujetos a los iones se les llama electrones itinerantes. Igualmente que en los electrones localizados el efecto de un campo magnético es alinear pero no ordenar, y su susceptibilidad total es la suma de dos términos constantes uno positivo denominado susceptibilidad de Pauli ( $\chi_P$ ) y uno negativo llamado susceptibilidad de Landau ( $\chi_L$ ), este último es normalmente igual a  $1/3$  de  $\chi_P$ , sobre todo cuando la masa efectiva  $m^*$  de los electrones es  $m_e$ , pero si la masa efectiva de los electrones,  $m^* \leq m_e/\sqrt{3}$  la susceptibilidad neta es negativa.

Su identificación es, que su susceptibilidad no depende de la temperatura y sus valores son menores que los paramagnetos anteriores, esto debido a que su magnetismo es producido por interacciones entre espines de electrones de conducción, normalmente su susceptibilidad se ve como una recta paralela al eje de temperatura, en el lado positivo.

El diamagnetismo de Landau, igualmente que su símil de electrón localizado, la susceptibilidad es una recta paralela al eje T, pero de valor negativo muy pequeño, ya que es producido por el movimiento de los electrones de conducción y no del espín.

Dentro de la clasificación de paramagnéticos (en la región  $T > T_C$ ) se puede incluir los materiales con interacciones magnéticas o electrónicas entre espines de electrones en iones o fuera de ellos, tales interacciones dan origen a un campo magnético interno, conocido como campo molecular. Igualmente que los materiales descritos anteriormente (excepto que aquí el campo externo es cero) el comportamiento de la susceptibilidad en esta región de temperaturas, es hiperbólico con las asíntotas cruzándose en la temperatura de corte, que es diferente de cero. La constante de corte a campo cero, que tiene unidades de temperatura, y que dependiendo de su signo permite, en principio saber el ordenamiento que seguirá el material, se le llama temperatura

de Curie ( $T_C$ ) o de Néel ( $T_N$ ), dependiendo de si  $T_{C_0}$  es positiva o negativa respectivamente. En el caso de la temperatura de Neel, ésta es igual al valor absoluto de la temperatura de corte, y experimentalmente es más confiable tomarla en el punto donde la curva experimental se deslinda de la hipérbola (normalmente se cae la susceptibilidad). La magnitud de la temperatura de corte, también llamada de Weiss, está relacionado con la magnitud del campo molecular, y es representativa del material.

En los paramagnetos con  $T_{C_0}$  diferente de cero, la aplicación de un campo magnético, desplaza la asíntota de la magnetización hacia temperaturas mayores, estas nuevas temperaturas no se les puede llamar temperaturas de corte, ya que la  $T_{C_0}$  se mide a campo magnético cero.

### 2.2.2. Magnetismo a $T < T_{C_0}$

El nombre de temperatura de corte se aplica, porque separa dos fenómenos completamente diferentes, a temperaturas debajo de ésta, el material ordena magnéticamente en forma espontánea, por arriba de ella no lo hace y necesita un campo para mostrarse magnéticamente. Físicamente decimos que sufre un cambio de fase, es decir se comporta como otro material, pasa de ser un paramagneto, es decir un material que se alinea en la dirección del campo aplicado, a un material que ordena en forma colectiva de manera espontánea. Para materiales que ordenan magnéticamente a  $T_C$ , la susceptibilidad deja de ser una variable adecuada para estudiar el comportamiento magnético. Se prefiere analizar el comportamiento ante la temperatura de la magnetización espontánea, esto a campos cercanos a cero. Aa campos mayores, se usa la magnetización de saturación. Es cierto que experimentalmente los materiales ordenados muestran susceptibilidad a temperaturas por debajo de  $T_C$ , pero no existe un modelo que permita interpretarlo. Dentro de los ordenados magnéticamente, dependiendo como se da el orden surgen los nombres como: Ferromagnetos, aplicable a materiales donde todos los espines electrónicos tienen una misma dirección.

Antiferromagnetos, aquellos materiales cuyos espines están alineados en planos, pero los planos adyacentes, alternan las direcciones. Cada plano tiene la misma proporción de elementos, así es que manifiestan una magnetización resultante cero. Los antiferromagnetos se identifican por una anisotropía a la dirección del campo aplicado, sobre todo cuando se hacen los cambios perpendiculares, fuera de las condiciones anteriores, la magnetización promedio muestra un máximo a la temperatura de Neel.

Ferrimagnetos, materiales con espines en direcciones opuestas pero en diferente proporción, su Magnetización debida a campos aplicados en la dirección de alineación, suele ser menor que en los ferromagnetos, debido a la competencia entre las alineaciones.

Helimagnetismo, en una forma simple diremos que, la alineación de los momentos magnéticos de los iones, están girados un cierto ángulo de un plano a otro, vistos en proyección en un solo plano se verían como un radio vector girando alrededor del origen con una cierta frecuencia.

Spin glass, materiales en los cuales un mecanismo diferente a los anteriores prohíbe el ordenamiento magnético de largo alcance. En estos el momento magnético de un ion es retenido imposibilitando un ordenamiento magnético de largo alcance que resulte de la competición entre ferro y antiferromagnetismo.

Existen algunos otros arreglos de orden magnético, y que se omiten por cuestión de espacio, éstos se pueden localizar en la literatura mencionada al final del capítulo [8, 9], el comportamiento de la susceptibilidad con la temperatura o el campo, se pueden ver en la figura 2.8 colocada al final del capítulo.

### 2.2.3. Fenomenología del magnetismo

Como se puede deducir de la sección anterior, el magnetismo no es un fenómeno que se limite a estados ordenados espontáneamente, sino que son una serie de propiedades que giran entorno de los electrones, en estas intervienen tanto su carga como su espín, y en la mayoría de los casos la explicación solo puede darse con el uso de la mecánica cuántica. En las subsecciones siguientes se analizará tanto el entorno electrostático en que se desenvuelven los electrones como el mismo entorno magnético interno y externo. La mayoría de los modelos tienen sus limitaciones y en ese contexto es como hay que aplicarlo, nombres como Campo Cristalino, Campo Molecular, Interacciones de Intercambio igualmente como electrones localizados, itinerantes, de capa  $s$ ,  $p$ ,  $d$  y  $f$ , se convertirán de uso cotidiano.

### Campo Cristalino

El campo cristalino es el campo eléctrico resultante de la vecindad de los iones en un cristal. Aunque parece contradictorio, el entorno electrostático (campo cristalino) sobre un ion magnético, tiene gran influencia en los fenómenos magnéticos.

De acuerdo a su configuración electrónica muchos átomos son magnéticos, especialmente aquellos que poseen capas interiores incompletas ( $3d$ ,  $4f$  y  $5f$ ), que por efectos propios a su naturaleza, al agruparse para formar un sólido, algunos pierden su magnetismo, pero otros no, a estos últimos nos dedicaremos. Cuando los orbitales de dos átomos vecinos están lo suficientemente cerca, como para que sus densidades electrónicas se compartan, su conjugación produce la formación de dos nuevos orbitales, (híbridos de dos iones cercanos) degenerados en energía y separados energéticamente por una cantidad  $U$ , que llamaremos la energía del campo cristalino.

La otra manifestación energética, normalmente positiva, que surge de esta interacción se da al tratar de acomodarse los electrones dentro de los orbitales, y es conocida como energía de apareamiento o de acoplamiento ( $J$ ). El orden preciso como se llenan los orbitales depende de la competencia entre la energía del campo cristalino  $U$  y la energía de acoplamiento  $J$ , si  $U > J$ , los electrones llenarán los orbitales con espines apareados, en caso contrario son llenados primeramente de uno en uno.

Muy frecuentemente un mecanismo de intercambio directo no puede ser un mecanismo que pueda controlar las propiedades magnéticas sobre todo cuando no hay suficiente traslape entre orbitales magnéticos vecinos.

Este modelo es muy útil para explicar la anisotropía magnética de algunos materiales.

### Interacciones de Intercambio

Existen dos concepciones complementarias para la explicación del ordenamiento magnético, la primera supone que las interacciones magnéticas se dan directa o indirectamente entre los electrones de los iones (localizados) y la segunda que considera que las interacciones, directas o indirectas, se dan entre portadores magnéticos itinerantes (electrón o hueco) en todo el sólido (modelo de banda o itinerante).

El modelo de electrones localizados es aplicado principalmente a aislantes y

a metales de tierras raras, el modelo de banda es más adecuado a metales que contienen elementos  $3d$ , o  $5f$  donde la capa  $3d$  o  $5f$  sin llenar es bastante extendida. Las descripciones a partir del modelo itinerante son sencillas y fenomenológicas pero menos cuantitativa que la otra.

**Interacción dipolar magnética.** La más elemental acción entre miembros magnéticos es la interacción entre dos dipolos magnéticos localizados,  $\mu_1$  y  $\mu_2$ , separados por una distancia, esta mínima configuración magnética tiene una energía igual a

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[ \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}) \right] \quad (2.10)$$

que depende de su separación y su grado de alineación mutua, y es del orden de  $10^{-23}$  J, equivalente a 1 K en temperatura.

**Interacción de intercambio directa.** Esta toma en cuenta solo interacciones entre los electrones de los átomos magnéticos vecinos más próximos y se toman directamente sin necesidad de intermediarios. Para que su valor pueda influir en las propiedades magnéticas del medio es necesario que los átomos estén lo suficientemente cerca como para que haya un buen traslape de sus orbitales. Por ejemplo los orbitales  $4f$  de los átomos de tierras raras están tan cercanos al núcleo que difícilmente se extienden más allá de un décimo de su distancia interatómica. Aun en los metales de transición como el Fe, Co y Ni, es extremadamente difícil justificar su magnetismo por medio de una interacción de intercambio directa, sobre todo por el carácter itinerante de sus electrones.

### Intercambio indirecto en sólidos iónicos (superintercambio)

La interacción de intercambio directa es en si de muy corto alcance, así es que para explicar ordenamientos de largo alcance se necesita un mecanismo de interacción diferente. La diferencia se apoya en la ayuda que prestan los iones no-magnéticos vecinos, que se encuentran colocados entre los iones magnéticos, esta interacción se llama también de superintercambio (superexchange). Otro intercambio indirecto se da cuando los intermediarios son los

electrones de la banda de conducción (argumento conocido como RKKY). El primero se aplica para explicar el ferromagnetismo en óxidos, donde el oxígeno hace el papel de mediador. La segunda propuesta por Kasuya y Yosida apoyados por el trabajo anterior de Ruderman y Kittel, es capaz de explicar tanto ferro como antiferromagnetismo. Los resultados teóricos, aplicando el modelo de bandas, muestran una interacción de carácter oscilatorio, donde la frecuencia espacial de la oscilación depende de la distancia de separación de los iones, por lo tanto sus momentos magnéticos pueden acoplarse paralelos o antiparalelos, dependiendo si el valor de la densidad de magnetización electrónica itinerante de cada ion, es positiva o negativa, donde  $M \propto (N \uparrow - N \downarrow)$ .

### Interacción de doble intercambio

Con esta interacción se trata de dar explicación al ferromagnetismo que ocurre entre iones magnéticos de diferente valencia. La diferencia de valencia significa que existen huecos en estados de la misma energía que pueden ser ocupados por el electrón excedente, pero la primera interacción de intercambio directa es la del propio ion que no permite energéticamente el intercambio (segundo) si el espín del electrón no tiene la alineación requerida por la regla de Hund (primero), por lo tanto solo electrones con la misma alineación de espín pueden intercambiarse, de otra forma (antiferro) el costo energético es muy grande. Existen algunas otras variaciones de los mecanismos de intercambio, sin embargo no son tan comunes como los antes mencionados.

### 2.2.4. Momento Localizado en Sólidos

El modelo de Weiss para ferromagnetos, se aplica para sistemas que no ordenan magnéticamente en forma colectiva, en la región de temperaturas por arriba de  $T_{C_0}$ .

#### Paramagnetismo de ferromagnéticos

Todos los modelos basados en iones localizados, utilizan un operador Hamiltoniano como el siguiente

$$\hat{H} = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + g\mu_B \sum_j \vec{S}_j \cdot \vec{B} \quad (2.11)$$

el primer término en la derecha es la energía de intercambio de Heisenberg, el segundo es la energía Zeeman debido a la aplicación de un campo magnético  $\vec{B}$ . Las interacciones de intercambio, entre electrones  $i - j$ , están incluidas en el término  $J_{ij}$ . La inserción de las interacciones de intercambio entre electrones de iones magnéticos, a través de un campo molecular medio sugerido por Weiss, permite simplificar los cálculos. Se define un campo molecular efectivo en el sitio  $i$  (localizado) como

$$\vec{B}_{mf} = -\frac{2}{g\mu_B} \sum_j J_{ij} \vec{S}_j \quad (2.12)$$

con esto estamos cambiando las interacciones de intercambio, por un campo medio que actúa sobre todo los espines. Aplicándolo al primer término del Hamiltoniano como si afectara a un espín  $i$ , éste quedaría como

$$-2\vec{S}_i \cdot \sum_j J_{ij} \vec{S}_j = -g\mu_B \vec{S}_i \cdot \vec{B}_{mf} \quad (2.13)$$

donde el 2 es debido al doble conteo, con esto estamos incorporando el campo molecular en lugar de las interacciones de intercambio. El operador Hamiltoniano efectivo quedaría ahora como:

$$\hat{H} = g\mu_B \sum_i \vec{S}_i \cdot (\vec{B} + \vec{B}_{mf}) \quad (2.14)$$

Este Hamiltoniano entonces es semejante al tratamiento que se le da a los paramagnetos pero con un campo aplicado dado por la suma dentro del paréntesis. Como el campo molecular mide los efectos del ordenamiento magnético del sistema se puede suponer que

$$\vec{B}_{mf} = \lambda \vec{M} \quad (2.15)$$

donde  $\lambda$  es una constante que parametriza la intensidad del campo molecular. Como en la región paramagnética ( $T > T_{C_0}$ ) los momentos magnéticos componentes tienen direcciones al azar, necesitamos calcular valores promedios en función de la temperatura. El tratamiento estadístico aplicado al cálculo del valor promedio entrega la solución en función de las dos ecuaciones siguientes

$$\frac{M}{M_S} = B_j(y) \quad (2.16)$$

$$y = \frac{g_J \mu_B J (B + \lambda M)}{k_B T} \quad (2.17)$$

donde  $M_S = n\mu$  es la magnetización de saturación.

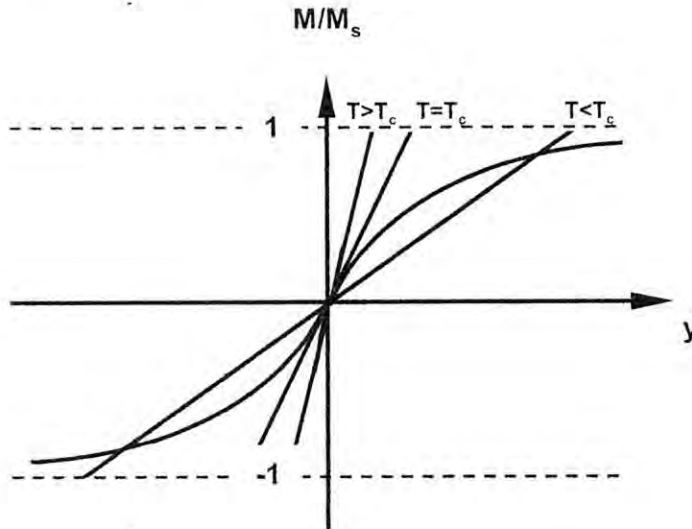


Figura 2.5: Aquí mostramos como se encuentra una solución gráfica entre las ecuaciones de la magnetización espontánea y la solución de Bernoulli, a campo cero. La pendiente de las líneas es directamente proporcional a la temperatura.

Normalmente estas ecuaciones son resueltas gráficamente, como se muestra en la figura 2.5, en ella se muestra soluciones cuando  $B = 0$ , para estas soluciones  $M$  representa la magnetización espontánea. Nótese que no hay magnetización espontánea a  $T > T_C$  y para  $T < T_C$  la magnetización espontánea aumenta con la disminución de la temperatura. La temperatura de corte que para ferromagnéticos llamamos de Curie, se puede calcular a partir de la recta tangente que pasa por el origen, dando un valor de

$$T_C = \frac{g_J \mu_B (J + 1) \lambda M_S}{3K_B} = \frac{n \lambda \mu_{eff}^2}{3K_B} \quad (2.18)$$

Para temperaturas  $T < T_C$  la información que se desea obtener de este modelo es a partir de la gráfica de  $M/M_S$  vs  $T/T_C$ .



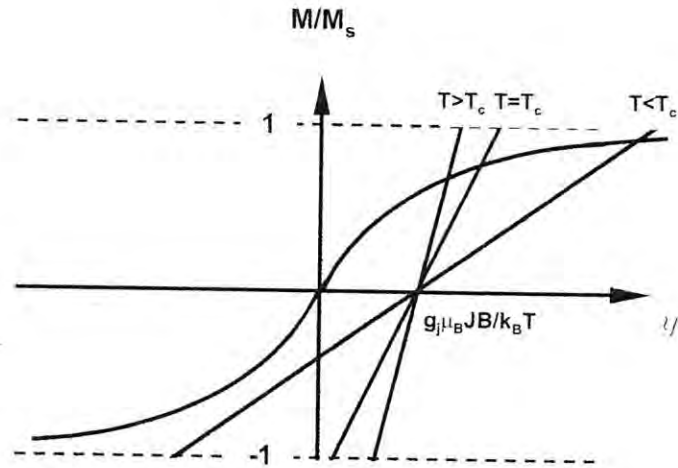


Figura 2.6: Aquí mostramos como se encuentra una solución gráfica entre las ecuaciones de la magnetización espontánea y la solución de Bernoulli, a campo diferente de cero. La pendiente de las líneas es directamente proporcional a la temperatura.

Si el campo externo  $\vec{B}$  es distinto de cero, entonces las soluciones cambian, las rectas definidas por su temperatura son desplazadas paralelamente, a la derecha dependiendo de la intensidad del campo, ver figura 2.6. Esto hace que las rectas en regiones paramagnéticas sean incorporadas a la zona ferromagnética (crece la región de temperaturas ferromagnéticas por arriba de la temperatura de Curie). Los cambios con respecto a campo cero son interesantes, en principio la solución no es ya la magnetización espontánea, sino la magnetización de saturación, y desaparece la transición de fase junto con la  $T_C$ . Aplicando un pequeño campo  $\vec{B}$  tal que  $y \ll 1$  y a temperaturas  $T \geq T_C$  la siguiente ecuación se cumple

$$\frac{M}{M_s} \left(1 - \frac{T}{T_C}\right) \approx \frac{T_C B}{\lambda M_s T} \quad (2.19)$$

tal que

$$x = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{\mu_0 M}{B} \propto \frac{1}{T - T_C} \quad (2.20)$$

Esta es la ecuación de una hipérbola con la asíntota de magnetización recorrida hasta  $T_C$ , de acuerdo al comportamiento experimental, a esta ecuación

se le conoce como la ley Curie Weiss, y se usa para describir el comportamiento de los materiales ordenados en la región paramagnética.

### Paramagnetismo de Antiferromagnetos

Dentro de los materiales que ordenan magnéticamente destacan los llamados Antiferromagnetos y estos se dan, al contrario de los anteriores, cuando las interacciones de intercambio son negativas, esto favorece la formación de espines vecinos orientados en direcciones encontradas. Para modelar el efecto, se supone que el sistema consta de dos subredes una con espines hacia arriba y otro con espines hacia abajo cada una con un campo molecular dado por

$$B_+ = -|\lambda|M_- \quad (2.21)$$

$$B_- = -|\lambda|M_+ \quad (2.22)$$

La solución del modelo da un par de ecuaciones iguales al del ferromagnetismo una para cada campo molecular, por lo que las soluciones gráficas son iguales y para campo externo cero, dan igualmente una temperatura de orden (corte) negativa, debido a que  $\lambda$  es negativa, al valor absoluto de ésta se le llama temperatura de Néel y su valor está dado por

$$T_N = \frac{gJ\mu_B(J+1)|\lambda|M_S}{3K_B} = \frac{n|\lambda|\mu_{eff}^2}{3k_B} \quad (2.23)$$

Si bien individualmente cada magnetización se comporta como ferromagneto, cada una es de signo contrario así que la magnetización neta  $M_+ + M_-$  para un antiferromagneto es cero. Igualmente que para los ferromagnéticos, a  $T > T_N$  obtenemos una susceptibilidad igual a

$$\chi = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\mu_0 M}{B} \propto \frac{1}{T + T_N} \quad (2.24)$$

Que es una ley de Curie Weiss pero con  $T_N$  en lugar de  $T_C$ . Gráficamente es una hipérbola con su asíntota de magnetización en el lado negativo de la  $T$ . La ecuación es válida solo para  $T > T_N$ .

### Ferrimagnetismo

Los Ferrimagnetos tienen una estructura similar a los antiferros, pero con la diferencia de que la magnetización espontánea de cada subred son diferentes y además dependiente de la temperatura, por lo que la magnetización neta, puede tener una dependencia complicada con la temperatura, incluso puede haber cambios de signo.

### Orden Helicoidal

Para tener una ecuación que pueda aplicarse a este tipo de ordenamiento, es necesario considerar que existe ordenamiento entre planos paralelos, no necesariamente iguales. Tomando la interacción de intercambio entre vecinos más próximos como  $J_1$ , y la de los siguientes vecinos como  $J_2$  y si el ángulo entre los momentos magnéticos de planos sucesivos es  $\theta$ , entonces podemos decir que la energía del sistema es

$$E = -2NS^2(J_1 \cos \theta + J_2 \cos 2\theta) \quad (2.25)$$

minimizando la energía con respecto al ángulo obtenemos

$$(J_1 + 4J_2 \cos \theta) \sin \theta = 0 \quad (2.26)$$

una primera solución es cuando  $\sin \theta = 0$  es decir  $\theta = 0$  o  $\theta + \pi$ , que sería ferromagnetismo y antiferromagnetismo, la otra solución sería para cuando

$$\cos \theta = -\frac{J_1}{4J_2} \quad (2.27)$$

esta última solución corresponde al Helimagnetismo y es favorecida cuando  $J_2 < 0$  y  $J_1 < 4|J_2|$ .

### 2.2.5. Magnetismo en bandas

Un método alternativo-complementario al modelo basado en electrones o iones magnéticos localizados, es el que supone que las interacciones de intercambio que se dan entre los electrones de conducción o itinerantes, afectan a los iones magnéticos ordenándolos, o bien simplemente se ordenan ellos. Los electrones itinerantes normalmente se encuentran en la franja de energía a  $k_B T$  por encima y bajo de la energía de Fermi. El ordenamiento en los

electrones itinerantes se da, no por alineación angular (Bernoulli) sino por giros de 180 grados, es decir pasan de espin hacia arriba a espin hacia abajo.

### Paramagnetismo de Pauli

Al aplicar un campo magnetico a un metal, provoca primero un desfase de las bandas de electrones con espines arriba, con los de espines abajo, a continuación los electrones desfasados a los niveles altos, pasan a ocupar los niveles de energía mas bajos y lo hacen girando su espin, de tal forma que la magnetización excedente es

$$M = \mu_B(n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) = g(E_F)\mu_B^2 B \quad (2.28)$$

donde  $g(E_F)$  es la densidad de energía en el nivel de Fermi.

De la ecuación anterior obtenemos la susceptibilidad

$$\chi_P = \frac{M}{H} \approx \frac{\mu_0 M}{B} = \mu_0 \mu_B^2 g(E_F) = \frac{3nm\mu_0\mu_B^2}{2E_F} \quad (2.29)$$

El subíndice P denota la susceptibilidad de Pauli. El paramagnetismo de Pauli es de valor pequeño comparado con el paramagnetismo debido a los iones magnéticos, además de que es independiente de la temperatura.

### Diamagnetismo de Landau

En este caso, la magnetización es la debida al efecto del campo magnético sobre la carga del electrón itinerante, lo cual hace necesario usar la fuerza de Lorentz, lo que implica que se utilice en el Hamiltoniano, el momento generalizado que incluye el vector potencial vectorial magnético. Cálculos energéticos a partir de la ecuación de Schroedinger, permiten encontrar la susceptibilidad de Landau como

$$\chi_L = -\frac{1}{3}\mu_0\mu_B^2 g(E_F) = -\frac{\chi_P}{3}, \quad (2.30)$$

de acuerdo en la anterior el efecto de un campo magnético sobre un gas de electrones, es la suma de la susceptibilidad de Pauli y la de Landau y en el caso de que el electrón tenga una masa efectiva  $m^*$  la susceptibilidad del metal es

$$\chi = \chi_P \left[ 1 - \frac{1}{3} \left( \frac{m_e}{m^*} \right)^2 \right]. \quad (2.31)$$

El diamagnetismo y el paramagnetismo siempre están presentes en los metales, pero es tan débil comparado con la susceptibilidad producida por el ordenamiento espontáneo, que normalmente es despreciable.

### Ferromagnetismo itinerante

Como todo ferromagneto, su característica es la magnetización espontánea, así, es que aun con un campo magnético externo cero, existe una magnetización que provoca un paramagnetismo de Pauli. Suponiendo que la energía para voltear un espín electrónico itinerante es  $\delta E$ , entonces la energía cinética ganada por los electrones itinerantes al pasar de una banda a otra será

$$\Delta E_{KE} = \frac{1}{2}g(E_F)(\delta E)^2 \quad (2.32)$$

esta energía cinética ganada, debe ser igual a la pérdida de energía Coulombiana por la reubicación de los electrones, que es

$$\Delta E_{PE} = -\frac{1}{2}U(g(E_F)\delta E)^2 \quad (2.33)$$

donde  $U = \mu_0\mu_B^2\lambda$  es una medida de la interacción de intercambio Coulombiana. Calculando el cambio total de energía  $\Delta E$ , obtenemos

$$\Delta E = \Delta E_{KE} + \Delta E_{PE} = \frac{1}{2}g(E_F)(\delta E)^2(1 - Ug(E_F)) \quad (2.34)$$

de esta ecuación podemos decir que el ferromagnetismo sin campo externo, se da cuando se cumple la siguiente condición: si  $\Delta E < 0$  lo que implica que  $Ug(E_F) \geq 1$  también conocido como criterio de Stoner, lo contrario simplemente dice que no es. Si el criterio de Stoner no se cumple, entonces no ocurre ferromagnetismo espontáneo, pero si se altera la susceptibilidad. Esto se puede ver si se incluye el efecto de un campo magnético aplicado. Si aplicamos un campo externo  $B$  la energía se incrementa por  $-MB$ , que adicionada al cambio total nos permite calcular la susceptibilidad, en el mínimo de energía, quedando la ecuación como

$$\chi = \frac{M}{H} \approx \frac{\mu_0 M}{B} = \frac{\mu_0\mu_B^2 g(E_F)}{1 - Ug(E_F)} = \frac{\chi_P}{1 - Ug(E_F)} \quad (2.35)$$

Este valor es más grande que  $\chi_P$  generado por  $B$ , esto debido a la presencia de la interacción Coulombiana. Al aumento dado por el factor  $(1 - Ug(E_F))^{-1}$  se le llama contribución de Stoner.

### Ordenamiento magnético apoyado por electrones itinerantes

El paramagnetismo de Pauli e incluso el ferromagnetismo itinerante son consecuencia de la aproximación de campo magnético constante, en lo que sigue, analizaremos las consecuencia que tendría en la magnetización si aplicáramos un campo magnético variando espacialmente.

**Respuesta Paramagnética de un gas de electrones** Supongamos un campo magnético que varía espacialmente de la siguiente forma

$$\vec{H}(\vec{r}) = \vec{H}_q \cos \vec{q} \cdot \vec{r} \quad (2.36)$$

éste provoca una perturbación, al gas de electrones, dada por

$$\hat{H} = \pm \frac{g\mu_0\mu_B}{2} |\vec{H}_q| \cos \vec{q} \cdot \vec{r} \quad (2.37)$$

donde el signo + se refiere a electrones con espín hacia arriba. aplicando teoría de perturbaciones al primer orden y usando como función una onda plana, obtenemos la siguiente función perturbada

$$\psi_{\vec{k}\pm}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \left( e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \pm \frac{g\mu_0\mu_B H_q}{4} \left[ \frac{e^{i(\vec{k}+\vec{q})\cdot\vec{r}}}{E_{\vec{k}+\vec{q}} - E_{\vec{k}}} + \frac{e^{i(\vec{k}-\vec{q})\cdot\vec{r}}}{E_{\vec{k}-\vec{q}} - E_{\vec{k}}} \right] \right) |\pm\rangle \quad (2.38)$$

cuya densidad electrónica es

$$|\psi_{\vec{k}\pm}(\vec{r})|^2 = \frac{1}{V} \left( 1 \pm \frac{g\mu_0\mu_B H_q m_e}{\hbar^2} \left[ \frac{1}{(\vec{k} + \vec{q})^2 - k^2} + \frac{1}{(\vec{k} - \vec{q})^2 - k^2} \right] \cos \vec{q} \cdot \vec{r} \right) \quad (2.39)$$

utilizamos la densidad electrónica para calcular la magnetización electrónica con espín arriba y abajo, tomando la diferencia encontramos que la densidad neta es

$$\vec{M}(\vec{r}) = M_q \cos \vec{q} \cdot \vec{r} \quad (2.40)$$

donde

$$M_q = \frac{k_F m_e g^2 \mu_0 \mu_B^2 H_q}{\pi^2 \hbar^2} \left[ 1 + \frac{4k_F^2 - q^2}{4k_F q} \log \left| \frac{q + 2k_F}{q - 2k_F} \right| \right] \quad (2.41)$$

de las ecuaciones anteriores observamos que la magnetización es una función periódica con la misma frecuencia espacial que la perturbación original. La amplitud de la magnetización  $M_q$ , es ya un resultado de la integración de todos los electrones en la franja  $k_B T$ , es decir sobre todas las  $\vec{k}$ . Aplicando la definición de la susceptibilidad  $\chi_q = M_q/H_q$  obtenemos que la amplitud de la susceptibilidad es:

$$\chi_q = \chi_P f\left(\frac{q}{2k_F}\right) \quad \text{con} \quad f(x) = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1-x^2}{2x} \log \left| \frac{x+1}{x-1} \right| \right) \quad (2.42)$$

La susceptibilidad es igualmente una función cosenoidal con frecuencia espacial  $q$ , y su amplitud no es constante, sino que disminuye desde  $\chi_P$ , la susceptibilidad de Pauli, hasta cero, por lo que la susceptibilidad es un movimiento periódico amortiguado y la distancia a la cual es cero depende de  $q$ . La función  $f(\frac{q}{2k_F})$ , presenta un punto en el cual hay un cambio de concavidad de la curva, de una segunda derivada positiva pasa a una negativa, y se le asocia a la existencia de la superficie de Fermi.

La susceptibilidad diamagnética puede ser calculada en forma similar, la respuesta es también una susceptibilidad negativa ligeramente diferente en forma, aproximadamente una reflexión de espejo, en esta la amplitud es  $-\chi_P/3$ , en concordancia con el diamagnetismo de Landau.

**Interacción RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida)** Ahora aplicaremos al gas de electrones un campo variable real, éste está dado por el campo producido por los iones magnéticos localizados en la red. A cada ion le asociamos una función delta de Dirac centrada en la posición del ion  $\vec{H}(\vec{r}) = \delta(\vec{r})\vec{H}$  utilizando la propiedad de la función delta, la cual permite descomponerla en una suma de todas las posibles frecuencias espaciales. Así podemos calcular la magnetización como

$$\vec{M} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \vec{M}_q e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d^3q = \chi \delta(\vec{r}) \vec{H} \quad (2.43)$$

Para calcular la susceptibilidad real de un gas de electrones perturbado por campos equivalentes a deltas de Dirac, necesitamos integrar, la susceptibilidad de un gas de electrones. La integral se realiza para todos los valores  $q \leq 2k_F$ , recuerde que  $2k_F$  es la frecuencia de corte para la susceptibilidad  $\chi_q$ .

$$\chi(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3q \chi_q e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \quad (2.44)$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3q \frac{\chi_P}{2} \left( 1 + \frac{4k_F^2}{4k_F q} \log \left| \frac{q + 2k_F}{q - 2k_F} \right| \right) \quad (2.45)$$

$$= \frac{2k_F^3 \chi_P}{\pi} F(2k_F r) \quad (2.46)$$

donde  $r = |\vec{r}|$  y la función  $F(x)$  está dada por

$$F(x) = \frac{-x \cos x + \sin x}{x^4} \quad (2.47)$$

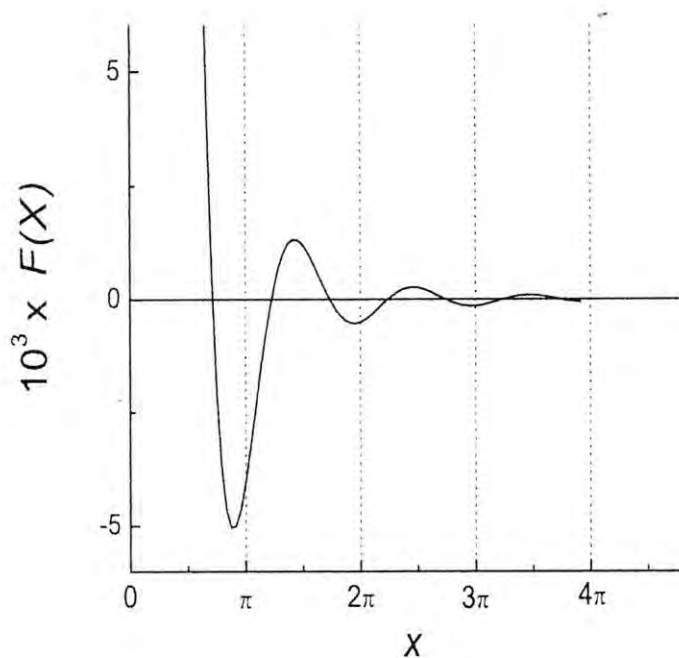


Figura 2.7: Forma de la función  $F(x)$

la función  $F(x)$  se gráfica en la figura 2.7, y da el comportamiento de la magnetización espacial real producida por un ion magnético. A grandes distancias del ion ( $r \gg k_F^{-1}$ ) la susceptibilidad se comporta como  $\cos(2k_F r)/r^3$ .



A distancias pequeñas la susceptibilidad diverge como consecuencia de la función delta.

La interacción RKKY proporciona un mecanismo importante de acoplamiento magnético entre momentos electrónicos localizados. Cada momento localizado produce una magnetización oscilatoria entre electrones itinerantes, que al sumar todos los efectos produce una especie de anillos de difracción que dependen de la separación de los iones perturbadores, esto provoca a su vez una retroalimentación a los iones que puede alinear sus espines o combinarlos dependiendo si coincide su posición con los máximos o los mínimos de la magnetización electrónica libre. Resumiendo diríamos que la interacción RKKY es indirecta y de relativo largo alcance, y de acuerdo a lo anterior varía en magnitud y signo cuando la distancia entre iones es cambiada, lo que da como resultado que los momentos del par de iones vecinos, acoplen en una configuración ferromagnética o antiferromagnética dependiendo de su separación. Cuando las temperaturas están por arriba del cero absoluto, algunos electrones itinerantes son promovidos a energías mayores de la  $E_F$ , lo que provoca que la distribución se suavice y aumente la energía de corte, y por lo tanto provoca que las oscilaciones disminuyan. Sin embargo se ha visto que aún a temperaturas por arriba del punto de fusión, la distribución de momentos es aún suficientemente aguda como para que el corte de una oscilación de Friedel con amplitud apreciable.

### 2.2.6. Inestabilidad en Magnetismo Localizado

El propósito de esta subsección, es describir el efecto producido por un ion  $d$  o  $f$  disuelto en un mar de electrones de conducción. Al preparar la aleación puede ser que el ion magnético disuelto, llene sus orbitales con electrones itinerantes con lo cual el ion llena su capa  $d$  o  $f$  y deja de ser magnético, en caso contrario permanece magnético. La proporción de impurezas para que no haya afectación entre ellas es del orden de 10 a 100 ppm. Si los orbitales  $d$  o  $f$ , del ion extraño, están dentro de la zona  $k_B T$  del nivel de Fermi, se puede dar el caso de que existan orbitales de la banda itinerante (tipo  $s$  o  $p$ ) que reúnan la condición que le permitan formar nuevos orbitales híbridos, en los cuales el electrón se encuentre en una situación incómoda, en la que no pertenece al ion ni a la banda. A estos orbitales se le conoce como *estados virtuales de ligadura* (vbs) y en ellos el electrón itinerante tarda mas tiempo en cruzar su zona de influencia, que lo que lo haría normalmente en su banda, es una especie de estado metaestable. Lógicamente no es un estado permanente,

los electrones itinerantes entran y salen de éste, y solo permanecen un cierto tiempo en él (proceso de creación y aniquilación en segunda cuantización). En la escala de tiempos de un experimento magnético, los electrones se comportan como permanentes y localizados en el ion. Empleando otro punto de vista, en realidad lo que se forma es un lugar espacial de mínima energía donde los electrones itinerantes son temporalmente atrapados, teniendo un tiempo de tránsito que depende de la profundidad del mínimo, y el escape lo hacen por tunelaje cuántico a otro estado de energía delocalizada, para integrarse a la clase itinerante. La profundidad del pozo de potencial, da una selección de energías cinéticas que deben tener los electrones para poder estar en el pozo. Si al salir del vbs o de la zona de dispersión, el electrón no pierde energía se dice que el proceso fue elástico en caso contrario inelástico, si existe cambio en la orientación de espín se dice que hubo un evento spin-flip, de la otra forma nonspin-flip y si en la dispersión el electrón aparece a un lado del ion es llamado a ser (skew) antisimétrico al contrario simétrico (normal). Como en todos los procesos de hibridización, se forman más orbitales que los precursores, esto provoca un ensanchamiento energético ( $W$ ) del estado virtual, una especie de subbanda. El ensanchamiento ( $W$ ) del nivel virtual provocado por la hibridización, es una descripción de la eficiencia de la interacción y para niveles  $d$  o  $f$  el ancho da un valor alrededor de  $0.8$  a  $1.6 \times 10^{-19} J$ . Cada estado electrónico exterior del ion extraño produce un vbs, cuando hay algún rompimiento de degeneración en un nivel atómico los nuevos niveles producirán cada uno un nuevo vbs, si están muy juntos producirán traslape o un mayor ensanchamiento en las  $W$ , y por supuesto puede producir varios vbs cuyas  $W$  lucen separadas energéticamente, y dependiendo de su colocación dentro de la banda, el ion se comporta diferente magnéticamente, las principales interacciones intraatómicas que producen separación en las  $W$  son:

1. Campo Cristalino. Como el ancho  $W$  de la vbs es del orden del cambio energético del campo cristalino, sus efectos quedan dentro del ancho de la resonancia, y no provoca separación, por lo cual no tiene una gran influencia en el problema que involucra las impurezas magnéticas.
2. Repulsión Coulombiana intraatómica ( $U$ ). Esta energía de repulsión de electrones en un mismo orbital es la que provoca mayor influencia en el proceso, provoca el rompimiento degenerativo y distribuye a los electrones en todos sus posibles niveles, esto provoca una gran separación en los ensanchamientos  $W$ .

3. Interacción de intercambio directo intraatómica ( $J$ ). Esta acopla los electrones en sus niveles, también provoca separación
4. Acoplamiento Espín-Orbita intrínseco. Energía por debajo de la anterior provoca separaciones más pequeñas.

La forma como se ubican la o las subbandas  $W$ , dentro o afuera de la banda de conducción, determina en gran medida el carácter magnético del ion.

Cuando la temperatura aumenta, la densidad de electrones por debajo de la energía de Fermi disminuye ya que se produce un ensanchamiento ( $k_B T$ ) de la franja de procesos de transporte. Esto hace que haya menos ocupación en el vbs, disminuyendo su influencia comparados con los efectos térmicos. La aplicación de un campo magnético, afecta al ion magnético, aumentando las interacciones de intercambio y por lo tanto su efecto sobresale del ancho  $W$  de la subbanda, o puede aumentar la separación de las subbandas provocando redistribuciones de espines temporales en ellas. Algo que está implícito en la formación de los vbs, es que surgen como un mecanismo para apantallar la carga electrónica positiva del ion y lo hacen a través de formación de distribuciones de carga de Friedel, si no hubiera este tipo de atracción no habría atrapamiento de electrones, así es que los electrones al salir del vbs interfieren con los electrones que entran lo que da lugar a un patrón estacionario de interferencia de densidad electrónica alrededor del ion y su alcance depende de la energía de Fermi. Si el ion es magnético de igual manera surge un patrón de interferencia de densidad magnética. Es claro que los electrones itinerantes que contribuyen al apantallamiento de la carga son también dispersados diferentemente dependiendo la orientación de su espín a la del espín del ion. De tal forma se conjugan estos efectos, que si nos moviéramos fuera del ion, encontraríamos regiones en las cuales el espín de los electrones itinerantes estarían necesariamente polarizados en configuraciones hacia arriba (up) o hacia abajo (down) con respecto al espín del ion. Actuando como intermediarios, estos electrones itinerantes pueden acoplar espines de iones, en cualquiera de las configuraciones ferromagnética o antiferromagnética, dependiendo de la separación iónica, y esto sería una interacción RKKY.

### Un criterio de aplicación

En forma gruesa a partir de la concentración de átomos de soluto en una aleación o compuesto, podríamos dar los siguientes criterios.

- a) En aleaciones con una concentración de 10 a 100 ppm, efecto Kondo y Nagakoa pueden ser los dominantes.
- b) Para concentraciones de un por ciento atómico bajo, la interacción RKKY se espera sea la dominante, con estas cantidades de soluto, aumenta la probabilidad de que se encuentren cerca iones de la misma especie y por lo tanto acoplen por algún intercambio directo para producir cúmulos localizados de iones, con sus momentos alineados de acuerdo al acoplamiento directo, pero en todo el cristal el alineamiento total es dominado por el mecanismo RKKY.
- c) Con incrementos mayores de la concentración de soluto, el acoplamiento por intercambio directo  $d-d$  de los momentos de los iones crece en importancia y termina por desplazar al RKKY. Un primer efecto sería el de incrementar el número de cúmulos de soluto acoplados por intercambio directo, por lo que es más apropiado pensar en una aglomeración de cúmulos cada uno con un momento magnético orientados al azar. Sin embargo, si se sigue aumentando la concentración se llegara a un punto en que la probabilidad de una cadena infinita de iones, acoplados en intercambio directo se alcance.

## 2.3. EFECTO KONDO

La explicación por J. Kondo, del resultado experimental conocido como el fenómeno del mínimo de resistencia, hizo que, posteriormente, se conociera como efecto Kondo [10]. Era bien sabido, en esos tiempos, que cuando algunas aleaciones o metales aparentemente puros eran llevados a bajas temperaturas, su resistividad eléctrica disminuía de una manera predicha, excepto que a muy bajas temperaturas había un inesperado aumento en la resistividad que se incrementaba conforme se seguía bajando la temperatura. Se pensaba que esto podría ser causado por impurezas magnéticas más que por una propiedad intrínseca del metal. Kondo dio la respuesta a esto y encontró que la resistividad levánta proporcional a  $\ln(T)$ . La respuesta no fue completa,

porque, experimentalmente se nota que después de cierta temperatura Kondo ( $T_K$ ), conforme se sigue bajando la temperatura, la resistividad se vuelve constante. Sobre esto existen también algunas teorías, entre la más aceptada está la debida a Nagaoka. El efecto Kondo en forma cualitativa puede ser explicado, de la siguiente manera [2]: Es un efecto causado por la interacción del ion magnético y los electrones de conducción, que dan lugar a la formación de un vbs cercano al nivel de Fermi. En éste se dan dispersiones elásticas predominando las que producen cambio de espín en el electrón itinerante (spin-flip), tales interacciones dan lugar a un apantallamiento del espín local, manifestado por una nube de electrones de conducción con espines opuestos, que pueden producir a bajas temperaturas, la desaparición del magnetismo. Kondo lo describe a través de una interacción de intercambio local, negativa ( $J_K$ ) que adiciona a la interacción de los electrones para obtener el Hamiltoniano siguiente

$$H = -J_K \vec{s} \cdot \vec{S} \quad (2.48)$$

uno de los resultados, trata con la resistividad, que muestra un comportamiento dado por

$$\rho(T) \propto J_K n(E_K) \ln(kT). \quad (2.49)$$

Los cálculos de Kondo dan las siguientes conclusiones experimentales:

1. La magnetización cae por abajo del valor del momento libre y por lo tanto la susceptibilidad cae por debajo del valor calculado de la constante de Curie.
2. Debido a que el momento de la impureza interactúa fuertemente con los electrones de conducción, se puede decir que aumenta grandemente la sección transversal de dispersión del momento de los electrones y como consecuencia hay un nuevo término en la resistividad que es proporcional a  $J \ln T$  donde  $J < 0$ .

## 2.4. FERMIONES PESADOS

Hace algunos años aparecieron unos nuevos materiales en la física de los metales, que rápidamente se siguieron desarrollando. En la composición de estos sistemas, se encuentran iones de tierras raras (predominantemente Ce) o actínidos (prevaleciendo el U) y se caracterizan por tener propiedades inusuales a bajas temperaturas ( $\approx 10K$ ) [6, 11]. Debajo de una temperatura

$T^*$ , que es del orden de diez Kelvin, ellos se comportan como líquidos de Fermi.

Ellos tienen un calor específico y una susceptibilidad de espín de Pauli independiente de la temperatura con unos valores que corresponden a una muy alta densidad de estados. Lo último debido a una masa excepcionalmente grande de los electrones de conducción. En efecto las masas efectivas pueden llegar a ser tan grandes como algunos cientos de veces la masa del electrón libre.

Este comportamiento cambia completamente a temperaturas mucho más grandes de  $T^*$ . En esta región los sistemas pueden ser descritos mejor por electrones de conducción con masas convencionales complementados por electrones  $f$  bien localizados. Los últimos tienen un momento magnético asociado con ellos y por lo tanto la susceptibilidad es del tipo Curie. Ambos tipos de electrones, los "ligeros" de conducción y los  $f$  localizados, interactúan por un tipo de interacción de intercambio estándar o alguna generalización de éstas.

Al parecer lo que aparentemente sucede es que a una temperatura suficientemente baja el sistema gana energía por la pérdida del momento magnético asociado con los electrones  $f$ . Al mismo tiempo los electrones  $f$  llegan a ser parte de la superficie de Fermi, lo que implica que ellos no pueden ser localizados perfectamente. Por lo cual tienen que ser considerados como parte del líquido de Fermi.

Debido a la presencia, a  $T \ll T^*$ , de excitaciones de baja energía o a cuasipartículas con grandes masas efectivas a estos sistemas se les llama sistemas de "Fermiones Pesados" (HF).

Una situación donde, debido a una ganancia de energía, un momento magnético se pierde, fue encontrado en el efecto Kondo. En los sistemas fermiones pesados parece que algunas de las características del problema de la impureza Kondo aparece en una forma exagerada simplemente porque hay al menos un ion magnético por celda unitaria. Por ejemplo, la enorme densidad de estados a  $T \ll T^*$  que se asocia con la gran masa efectiva de las cuasipartículas es del mismo orden de magnitud del que uno obtendría a partir de un solo ion Kondo multiplicado por la concentración de iones. Por esto, a los sistemas de fermiones pesados algunas veces se les llama "redes de iones Kondo" o "sistemas de redes Kondo". Sin embargo, esto requiere más precisión para prevenir malas interpretaciones.

### 2.4.1. Breve guía de propiedades

En la tabla 2.1 están algunos números característicos para los metales de electrones pesados y se comparan con metales convencionales. Aquí trataremos de dar algún sentido del porque estos números causaron tanto revuelo. Primero notamos que dentro de los fermiones pesados se enmarcan a tres estados base:

- (i) superconductores con  $T_c = 0.7$  K (CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>), 0.9 K (UPt<sub>3</sub>), 0.5 K (UPt<sub>3</sub>);
- (ii) antiferromagnetos con  $T_N = 5$  K (UCd<sub>11</sub>), 10 K (U<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>); y
- (iii) metales normales hasta 20 mK (CeAl<sub>3</sub>, CeCu<sub>6</sub>).

Por lo anterior, en la tabla 2.1 citamos únicamente números relevantes a tres propiedades (calor específico, susceptibilidad, y resistividad).

Cuadro 2.1: Comparación de algunas propiedades de metales de Fermiones pesados contra las de algunos metales convencionales

Tipo de Fermión Pesado	Coefficiente Calor Específico $\gamma(0)$ $mJ/mol \cdot K^2$	Susceptibilidad Magnética $\chi(0)$ $memu/mole$	Resistividad Temperatura Ambiente $\rho(RT)$ $\mu ohm \cdot cm$	Coefficiente T <sup>2</sup> de Resistividad $A$ $\mu ohm \cdot cm/K^2$
Superconductor magnético	450 (UPt <sub>3</sub> )	7 (UPt <sub>3</sub> )	150 (UPt <sub>3</sub> )	3 (UPt <sub>3</sub> )
	400 (U <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub> )	12 (U <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub> )	110 (U <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub> )	sin significado
Normal	1600 (CeAl <sub>3</sub> )	40 (CeAl <sub>3</sub> )	170 (CeAl <sub>3</sub> )	35 (CeAl <sub>3</sub> )
Convencional	9.4 (Pd) 0.6 (Ag)	0.8 (Pd) 0.03 (Li)	20 (Pd) 2 (Ag)	$10^{-5}$ (Pd) $10^{-7}$ (Ag)

#### Coefficiente del calor específico

Cuando la temperatura  $T$  va a cero, se puede escribir la relación del calor específico  $C(T)$  con la temperatura en la forma  $C(T)/T = \gamma + BT^2$ , donde  $\gamma$  es el coeficiente del calor específico electrónico y  $B$  caracteriza la contribución de los fonones al calor específico. En sistemas electrón-pesado  $\gamma$  es tan grande que el término  $BT^2$  puede ser ignorado (al menos hasta

$\approx 20$  K); como el calor específico no es lineal con la temperatura, uno a menudo escribe  $C(T)/T = \gamma(T)$ . El "coeficiente" muestra una gran variedad de comportamientos con la temperatura, el más prominente de ellos es una rápida disminución con la temperatura. En la tabla 2.1 sólo ponemos el valor "extrapolado" a temperatura cero  $\gamma(0)$ . El hecho más importante acerca de  $\gamma(0)$  es su gran crecimiento relativo al de los metales convencionales. Hay al menos dos formas de interpretar este crecimiento.

- i Utilizando la fórmula para la aproximación del electrón libre  $\gamma(0) = (m^* k_F / \pi^2 \hbar^2) (k_B^2 / 3)$  uno puede deducir masas efectivas grandes del orden de  $m^*/m \sim 10^3$ .
- ii Interpretar el calor específico en términos de la fracción de electrones de la banda que son térmicamente excitados, a partir de  $C(T) \sim nk_B(T/T^*)$ , uno deduce una temperatura característica de ancho de banda  $T^* \sim 10$  K, que es  $10^{-3}$  veces lo de una temperatura típica de Fermi.

### Susceptibilidad Magnética

En contraste con los metales normales, la susceptibilidad  $\chi(T)$  para metales de electrón-pesado exhiben considerable dependencia con la temperatura. A altas temperaturas  $\chi(T)$  puede ser bien ajustado por una ley de Curie Weiss como si la susceptibilidad fuera debida a iones magnéticos independientes. En efecto,  $\chi(T) \sim g_J^2 J(J+1) \mu_B^2 / 3k_B T$  donde el momento angular  $J$  y el factor  $g$  de Landé serán los correspondientes a los iones libres de  $Ce^{3+}$  o los iones libres  $U^{4+}$  o  $U^{3+}$ . A bajas temperaturas  $\chi(T)$  se aplanando tendiendo a una susceptibilidad relativamente constante la cual como  $\gamma(T)$ , se incrementa bastante en comparación con los metales convencionales como se puede ver de los valores de  $\chi(0)$  en la tabla 2.1. Una comparación de los incrementos relativos de  $\gamma(0)$  y  $\chi(0)$  está dada por la razón sin dimensiones de Wilson,

$$R = \frac{\chi(0)/g_J^2 J(J+1) \mu_B^2}{\gamma(0)/\pi^2 k_B^2} \quad (2.50)$$

Este número es 1 en forma gruesa para todos los metales de electrones pesados (con la excepción de los magnéticos). Este hecho indica que la masa efectiva  $m^*$  o la temperatura característica  $T^*$  son también conceptos útiles para la susceptibilidad.



## Resistividad

Además de las propiedades termodinámicas consideraremos una propiedad de transporte que caracteriza especialmente a los metales, la resistividad. Los sistemas de electrón-pesado tienen valores a temperatura ambiente como los mostrados en la tabla 2.1, los cuales son más grandes que los valores de los metales convencionales, pero no tanto de los sistemas que no son metales. Lo que sorprende es que la resistividad crezca cuando la temperatura disminuye al contrario de lo que ocurre en los metales convencionales. A pesar de todo a una temperatura lo suficientemente baja la resistividad de los metales electrón-pesado gira hacia abajo y para muy bajas temperaturas tiene una dependencia como  $T^2$ , es decir  $\rho(T) = \rho(0) + AT^2$ . La última columna de la tabla 2.1 muestra el gran aumento del coeficiente A [tal vez del orden de  $(m^*/m)$ ] comparado con los metales ordinarios.

## 2.5. TEMAS ENTRELAZADOS, DE INTERÉS

De la última sección se da una cuenta que todos los temas están relacionados alrededor de los Fermiones Pesados, en estos materiales se presentan todas las características planteadas y que su estudio permite incidir en los temas que siguen:

### 2.5.1. Electrones itinerantes contra localizados

El último comentario en los párrafos previos lleva una de las dicotomías en sistemas de electrón pesado. ¿Son los electrones itinerantes o localizados a bajas temperaturas?. Donde hay metales a menudo superconductores, puede parecer obvio que son itinerantes. Por ejemplo el hecho de que la discontinuidad del calor específico a la temperatura transición es comparable al calor específico electrónico total es rutinariamente tomado como una prueba de que todos los electrones pesados están envueltos en la superconductividad. Pero, por otro lado, de la extremadamente grande entropía electrónica a bajas temperaturas por átomo de uranio en  $UBe_{13}$  y  $U_2Zn_{17}$  uno concluye que los grados locales de libertad del U exceden dos y 10, respectivamente [12]. ¿Cómo es que la tan aparente localización puede ser reconciliada con la igualmente aparente naturaleza itinerante de los electrones pesados?, indudablemente que es un tema abierto a discusión.

### 2.5.2. Origen del comportamiento como líquido de Fermi

La interacción entre iones magnéticos en un metal es la interacción de largo alcance RKKY. Lo que se espera normalmente es que la interacción RKKY lleve a un ordenamiento magnético complejo. Ciertamente éste es el caso de los metales de tierras raras por sí mismos. Por otro lado, se conoce que los iones de los metales de transición magnéticos tales como Cr, Mn, o Fe, unidos con los metales nobles, y conforme se incrementa su concentración las propiedades implicadas van desde el comportamiento Kondo diluido al de un vidrio de espín (spin glasses) y eventualmente al de estructuras magnéticas complicadas. En contraste, las aleaciones que contienen Ce no exhiben tal comportamiento inusual; con el incremento de las concentraciones de Ce las propiedades se desenvuelven tan suavemente que los compuestos formados son rutinariamente tratados, por muchos teóricos, como líquidos de Fermi; es decir, como sistemas en los cuales el modelo del  $^3\text{He}$  es el protagonista. Ciertamente el estado base del bulto para los sistemas más pesados son normales o superconductores y porque no-magnéticos. ¿Porqué es la interacción RKKY tan inaplicable?

### 2.5.3. Naturaleza de la superconductividad

La teoría BCS de superconductividad ha tenido mucho éxito para metales ordinarios donde los mecanismos atractivos son debidos a la atracción electrón-fonón, que establece un estado base singulete  $l = 0$  (onda-s). (Estas dos designaciones pueden ser usadas indistintamente en la teoría BCS). Posteriormente, la teoría ha sido adaptada para tratar las transiciones superfluidas del  $^3\text{He}$  donde los mecanismos atractivos surgen de las interacciones de Van der Waals en conjunto con las fluctuaciones de espín que estabilizan el  $l = 1$  (onda-p) o estado base triplete. Por lo que podría pensarse que la teoría BCS es capaz de tratar la superconductividad debida a mecanismos electrón -fonón o electrón-electrón. De hecho, puede que éste no sea el caso para sistemas de electrón-pesado.

**Primero** Los electrones pesados tienen una importante estructura de bandas y efectos espín órbita que hacen muchos de los primeros análisis muy sobresimplificados, tanto que la única marca de simetría que podemos identificar para el parámetro de orden superconductor es que su paridad

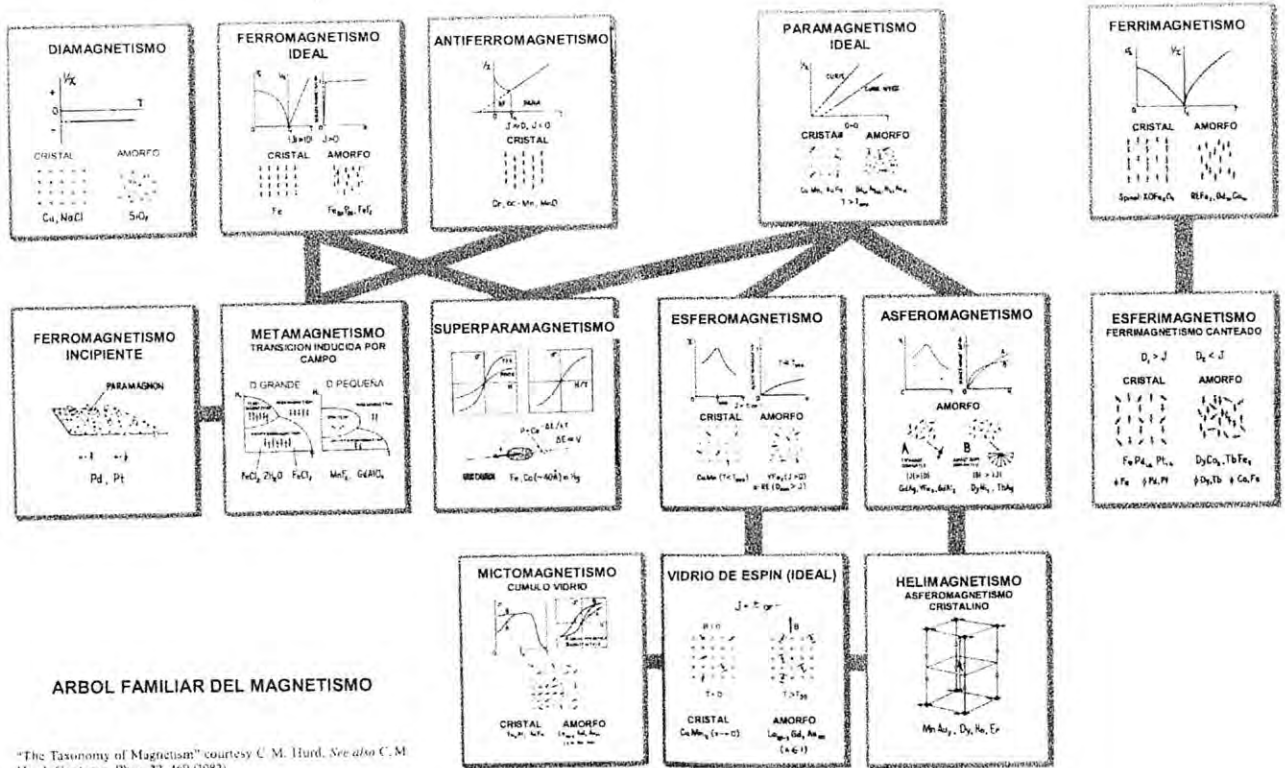
sea par o non. Dentro de estas dos anchas categorías hay un número grande de posibles estados base con diferentes  $T_c$  y estructura de brecha.

**Segundo** No solamente son los sistemas electrón pesado más complicados que aquellos previamente considerados sino que las tan llamadas correcciones de acoplamiento fuerte pueden ser mucho más importantes. La diferencia de energía libre entre el estado superconductor a temperatura cero y el estado normal (extrapolado a temperatura cero) puede ser escrita, simbólicamente, en una serie de potencias de  $T_c/T_F$ , que es la razón de la temperatura de transición a la temperatura de degeneración del metal normal [13, 14]:

$$(F_s - F_n)/k_B T_F = -a(T_c/T_F)^2 + b(T_c/T_F)^3 + \dots \quad (2.51)$$

El primer coeficiente  $a$  es el resultado estándar BCS (incluyendo todos los efectos de las interacciones electrón-fonón para  $\Theta_D/T_F$ ) y el coeficiente  $b$  resume las tan llamadas correcciones de acoplamiento fuerte [13, 14]. Estas correcciones son pequeñas en muchos superconductores donde  $T_c/T_F < 10^{-4}$  pero son más importantes en  $^3\text{He}$  donde  $T_c/T_F \sim 10^{-3}$ . En el caso de los electrones pesados, la temperatura característica es  $T^* \sim 10 - 100$  K, así es que  $T_c/T^* > 10^{-2}$ . Esta posibilidad, largamente ignorada por las teorías actuales, lleva directamente al centro del problema de la teoría de la superconductividad con electrones pesados.

**Tercero** La teoría BCS trabaja bastante bien para los metales en lo general porque la temperatura  $\Theta_D$  que caracteriza la escala de energía de la interacción superconductor es mucho más pequeña que la temperatura de degeneración; es decir  $\Theta_D/T_F < 10^{-2}$ . Pero en los sistemas electrón -pesado  $\Theta_D/T_F \sim 1$ , lo que sugiere que la teoría de apareamiento convencional por el mecanismo electrón-fonón puede que no sea la adecuada, por lo que tenemos que reanudar con nuevas ideas.



"The Taxonomy of Magnetism" courtesy C. M. Hurd. See also C. M. Hurd, Contemp. Phys. 23, 469 (1982)



# Bibliografía

- [1] J. Bardeen, L.N. Cooper and J.R. Schrieffer, *Phys. Rev.* 108, 1175 (1957)
- [2] C.M. Hurd, *Electrons in metals*, John Wiley, (1975) section 4.6
- [3] C.P. Poole, T. Datta and H.A. Farach, *Cooper Oxide Superconductors*, John Wiley (1988)
- [4] B. Brandow, *Physics Reports* 296 (1998) p. 1-63.
- [5] Z. Fisk, A.C. Lawson, *Solid State Commun.* 13, 277 (1973).
- [6] C.P. Poole, H.A. Farach and R.J. Creswick, *Superconductivity*, Academic Press (1995).
- [7] A.C. Rose-Innes and E.H. Rhoderick, *Introduction to Superconductivity*, Pergamon, Oxford (1994) p. 7.
- [8] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press (2001).
- [9] H.E. Burke, *Handbook of Magnetic Phenomena*, Van Nostrand Reinhold (1986)
- [10] J. Kondo, *Solid State Physics* 23, 183 (1969) Academic Press 1969.
- [11] P.A. Lee, T.M. Rice, J.W. Serene, L.J. Sham and J.W. Wilkins, *Comments Cond. Mat. Phys.* 12, 99 (1986), Gordon and Breach 1986
- [12] T.M. Rice, K. Ueda, H.R. Ott and H. Rudigier, *Phys. Rev. B* 31, 594 (1985)

- [13] A.J. Leggett, Rev. Mod. Phys. 47, 331 (1975).
- [14] J.W. Serene and D. Rainer, Phys. Rep. 101, 221 (1983).

## Capítulo 3

# PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS $UF_e_x$

### 3.1. INTRODUCCIÓN

Tanto la superconductividad como el magnetismo son fenómenos colectivos comunes e importantes de los sólidos. Sin embargo, una rápida inspección de una lista de elementos, aleaciones y compuestos muestra, que como regla, los dos, normalmente, no ocurren en el mismo material al mismo tiempo. Considerando el gran número de sustancias superconductoras y magnéticas que existen y el hecho de que ambas propiedades sean excluyentes, claramente no es accidental, sino que debe de haber razones profundas que reflejen la naturaleza antagónica de ambos fenómenos. Para estudiar esta exclusión nos dedicaremos a investigar las aleaciones  $UF_e_x$ , en estas se involucra al hierro como el elemento ferromagnético (FM) por excelencia, con su capa  $3d$  incompleta (6 electrones de 10) produciendo su ferromagnetismo. El otro elemento uranio, material con su capa  $5f$  incompleta (3 electrones de 14), que no produce ferromagnetismo, al contrario el uranio es levemente paramagnético y en contraste con el Fe, éste es superconductor (SC) con una temperatura crítica ( $T_c$ ) de aproximadamente 0.5 K [3]. El diagrama de fase [1] de la aleación U-Fe (ver Figura 3.1 muestra dos compuestos intermetálicos  $UF_e_2$  y  $U_6Fe$ , el primero FM y no SC, no tiene interés para nosotros ya que se encuentra fuera, en el diagrama de fase, de la región de nuestra investigación, la cual situamos entre el  $\alpha$ -uranio y el  $U_6Fe$ .

El  $U_6Fe$ , es SC a una  $T_c$  relativamente alta para este tipo de compuesto



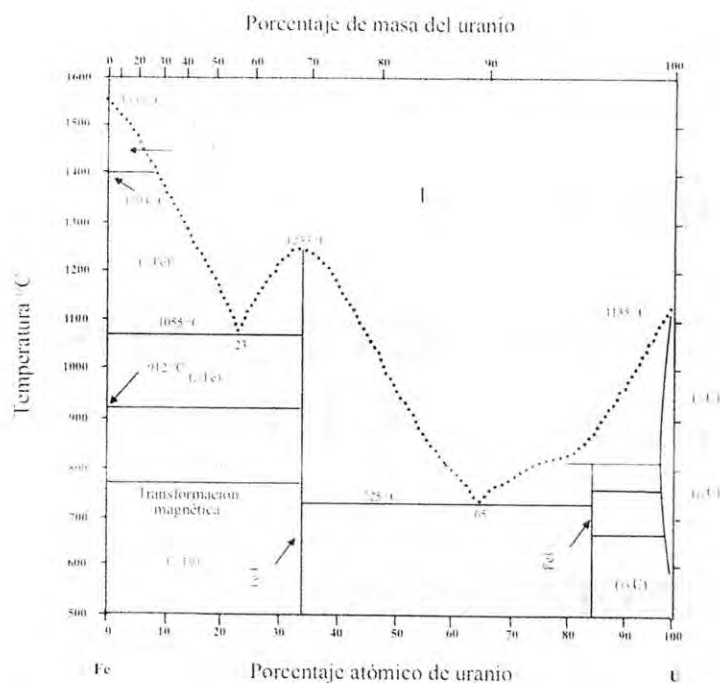


Figura 3.1: Diagrama de fases metalúrgicas del sistema uranio hierro, de acuerdo a la referencia [1].

3.6 K [2], ( una de las mayores de todos los compuestos binarios de uranio) y con un paramagnetismo de Pauli [4, 5] que lo hace por si solo sumamente interesante de estudiar. Este compuesto tiene una  $\gamma$  de Sommerfeld de  $145 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$ , que refleja una masa electrónica efectiva grande que lo podría clasificar como Fermión Pesado (FP) [6]. El uranio por su parte es el elemento natural más pesado que existen en la naturaleza y de entre los elementos  $5f$  es el más abundante y fácil de conseguir. Es interesante que la mayoría de los Fermiones Pesados tienen como elemento común al uranio y que entre estos se encuentran algunos que conjugan el ordenamiento magnético con el estado superconductor, la forma como se realiza esto, no ha sido posible darle una explicación y es materia de discusión hasta la fecha. El compuesto  $U_6Fe$  se ha estudiado fuera de su estequiometría, sólo en una estrecha franja alrededor del  $U_6Fe$ , entre el  $U_5Fe$  y el  $U_7Fe$  [7], lo que corresponde al 16.6% atómico de Fe (83.4% at. de U) y al 12.5% at. de Fe (87.5% at de U),

y con el objetivo de estudiar como afectaba, la salida de estequiometría, a la transición SC del  $U_6Fe$ . Este estudio concluye que para muestras ricas en hierro, se formaban pequeñas inclusiones de  $UF_6$ , y las muestras ricas en uranio estaban formadas por  $U_6Fe$  con pequeñas concentraciones de  $\alpha$ -uranio. La presencia ferromagnética del  $UF_6$  provocaba un descenso en la  $T_c$  del  $U_6Fe$  pero el  $\alpha$ -uranio no afectaba la  $T_c$ . A partir de este artículo se empezaron a construir las muestras de  $U_6Fe$  ligeramente ricas en uranio ( $U_{6.1}Fe$ ) ya que esto producía mejores resultados que simplemente tratar de alcanzar la estequiometría exacta del  $U_6Fe$ . Hay que hacer notar que este resultado sólo se daba en muestras recocidas, en muestras As Casting la tendencia es bajar la  $T_c$  ver Figura 3.2.

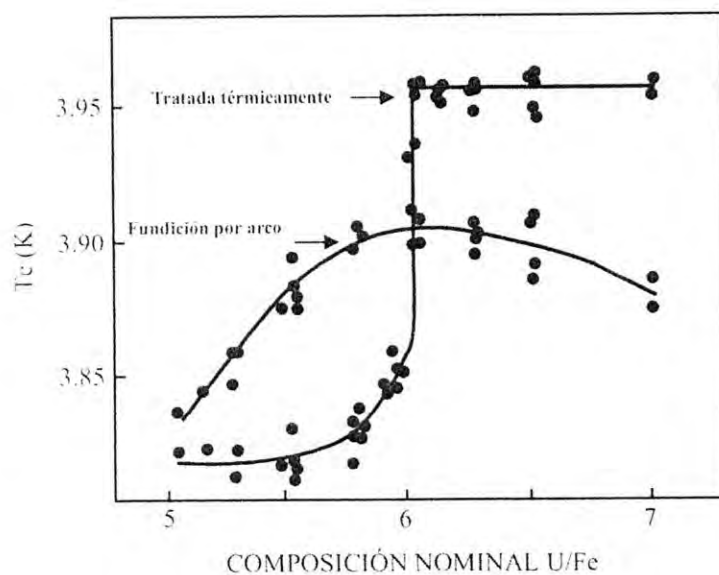


Figura 3.2: Composición nominal vs Temperatura crítica superconductora del  $U_6Fe$  fuera de estequiometría. Figura tomada de la referencia [7].

De lo anterior, creemos necesario completar la investigación dentro de la región, y sistematizar, a partir del  $\alpha$ -uranio, es decir estudiar como cambian las propiedades del uranio con composiciones de hierro cada vez más altas hasta obtener totalmente o mayoritariamente el compuesto  $U_6Fe$ . Con esto esperamos contestarnos las siguientes preguntas: hasta donde baja la  $T_c$  del  $U_6Fe$  al disminuir la concentración de Fe; en que momento desaparece la fase

de  $U_6Fe$ ; pequeñas concentraciones de Fe con su carácter FM destruye la SC del uranio o bien aumenta su  $T_c$ , ya que el Fe en concentraciones pequeña puede actuar de las dos formas en Pb, In, Tc, V, la destruye [8, 9, 10, 11] en Zr y Ti la aumenta [12, 13]. Para contestarnos esas preguntas construiremos muestras de  $UF_{6-x}$  para diferentes concentraciones atómicas de Fe, se planean concentraciones del orden 1, 2, 3, 4 y 5 % atómico de hierro, así como una cercana a  $U_6Fe$  para usarla como testigo. Las muestras obtenidas se caracterizarán metalúrgicamente y se medirán algunas de sus propiedades de transporte y magnéticas. Estas serían, el comportamiento de la resistencia eléctrica con la temperatura así como su comportamiento magnético con respecto a la temperatura y una combinación de ambas propiedades en la medición de la magnetoresistencia.

## 3.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección describiremos los procesos de preparación, de caracterización y los métodos de medición de las muestras.

### 3.2.1. Preparación de las muestras

El uranio utilizado en la preparación de las muestras, fue proporcionado por el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) en una presentación de placa metálica. Para la elaboración de las muestras planeadas (aproximadamente 20) se cortaron piezas de entre 1 y 2 g, de peso. Debido a que el uranio es radiactivo se tomaron las medidas conducentes para manipularlo, el uso de guantes, mascarilla y bata de trabajo, junto con un medidor geiger portátil, reúne las condiciones mínimas exigidas por los organismos reguladores[14], para este tipo de trabajo. Al realizar las aleaciones el horno de inducción por RF, por si mismo proporciona una cámara de aislamiento, los vapores (si se producen) son eliminados al exterior mediante un tubo de descarga acoplado a la salida de la bomba de vacío Para refinar el uranio[15, 16], cada trozo de uranio se funde en el horno de inducción por RF (ver apéndice I), empleando una atmósfera de argón "dinámica", es decir permitiendo su renovación continua. Para tal fin se induce una fuga controlada entre la cámara y la bomba de vacío. Con esto logramos un refinamiento del 99.5 % en el uranio. En una atmósfera "estática", el uranio ávido de oxígeno se oxida antes de fundirse, aprovechando todo el oxígeno que pudo quedarse

después del purgado. El microanálisis no revela, dentro de los límites propios del aparato (aproximadamente un 1% at) ninguna impureza. Para hacer las aleaciones, además del uranio ya refinado, se utiliza hierro en forma granular con una pureza de 99.999, éste es surtido por Aldrich Chemical Company. Los componentes para las muestras se pesan estequiometricamente, y se colocan dentro del crisol de cobre enfriado con agua (ver apéndice A). La fundición se realiza en atmósfera de argón con fuga controlada, la gota ígnea así obtenida se gira continuamente hasta producir una mezcla homogénea, ésta fue enfriada y vuelta a fundir y girar por lo menos 5 veces, las pérdidas en peso antes y después de la mezcla fueron menores que el 0.1% del peso, máxima resolución de la báscula utilizada (1 mg). Todas las muestras pesaron alrededor de un gramo y tienen la forma de una gota.

A cada muestra se le realiza la caracterización metalúrgica y se miden sus propiedades de transporte y magnéticas, agotado lo anterior, las muestras envueltas en tantalio y encapsulada al vacío en un tubo de cuarzo, se recocen a 720°C por 24 h y a 600°C por 48 h [17], una vez recuperadas se caracterizan metalúrgicamente y se vuelven a medir sus propiedades.

### Caracterización Metalúrgica

Uno de los problemas con los que uno se enfrenta, cuando se trabajan compuestos intermetálicos, es la calidad de las muestras, ya que ésta puede influenciar las mediciones a realizar y de alguna forma ocultar la interpretación física de los resultados. La inhomogeneidad en las muestras, aun a pequeña escala (incluso atómica), pueden afectar las propiedades macroscópicas de los compuestos intermetálicos, por ejemplo en  $UNi_2Al_3$ [18, 19] los desordenes en los sitios atómicos se piensa son responsables del comportamiento de la superconductividad. También la presencia de una fase secundaria puede causar efectos espurios, por ejemplo la superconductividad o el magnetismo en la fase secundaria tiene que dissociarse de las propiedades de la fase principal [20, 21], si bien las fases secundarias son más fácil de identificar que las inhomogeneidades, en la practica, estas no dominan las propiedades físicas del bulto.

Análisis de los difractogramas de rayos X y el uso de el microscopio electrónico de barrido en las muestras, ayudan a la detección de la homogeneidad, fases secundarias y la composición de ellas, es decir dan una caracterización confiables de la calidad de las muestras.

**Microscopía Electrónica de Barrido** La homogeneidad de los materiales y su composición elemental se examinan usando un microscopio electrónico de barrido (SEM). Para ver la homogeneidad de la muestra se emplea la opción de electrones retrodispersados (QBSD) y en el microanálisis se utiliza espectroscopia por dispersión de energía (EDS). Una imagen tomada a una muestra de uranio, ilustra el uso del microscopio de electrones, en opción QBDS, la micrografía en la Figura 3.3 muestra en un fondo homogéneo, zonas de diferentes tonalidades (manchas) que se identificaron como carbón, silicio y oxígeno, se cree que los dos primeros son residuos de la lija usada en el pulido y la presencia de oxígeno es debida a oxidación de la muestra. La precisión que se alcanza en un microanálisis es de cerca 10% at. para C, 5% at. para B, 4% at. para O, mientras que para N, F, Ne y elementos más ligeros difícilmente son detectables. De los que restan la mayoría son detectables a concentraciones del orden del 1% at.

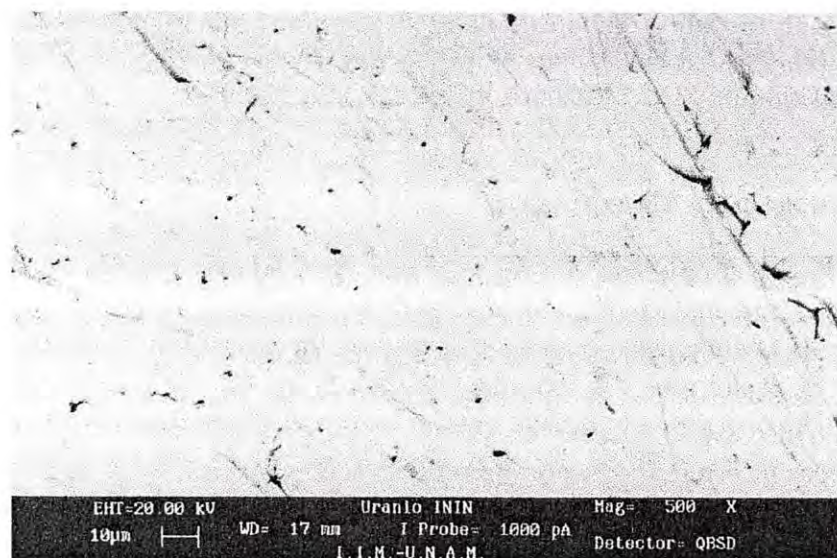


Figura 3.3: La imagen es tomada por un microscopio electrónico de barrido y corresponde a una muestra de uranio.

**Difractogramas de Rayos X** Los espectros de difracción de rayos X (EDRX) se obtuvieron en un difractómetro de rayos X, marca Siemens, modelo D 5000, usando radiación  $CuK_{\alpha}$  con un monocromador de grafito en el haz de difracción. El barrido se realizó desde  $15^{\circ}$  hasta  $90^{\circ}$  en valores

de  $2\theta$ , manejando  $0.02^\circ$  como intervalo de muestreo, y a un tiempo fijo de 4.0 s. La dificultad de moler las muestras, debido a su dureza y la tendencia pirofórica de los polvos de uranio, hizo que se utilizaran las muestras en forma sólida. Para poder hacer medidas en rayos X y microanálisis, a las muestras se le talla una cara plana que posteriormente se pule. Esta se instala en un portamuestras, de vidrio, con ayuda de plastilina. Este tipo de arreglo, tiene el inconveniente de que las intensidades relativas de las líneas del espectro dependen de la orientación fija, que los planos cristalinos presentan a la radiación incidente. Para minimizar este hecho hacemos un refinamiento Rietveld de todos los espectros. En el análisis Rietveld se usa el programa RietQuan [22]. Un ejemplo de la presentación de estos EDRX de las muestras sin recocer, se presentan en la Figura 3.4, donde aparecen los EDRX de U y  $U_{6.6}Fe$ , y sus refinamientos, para comparación se incluyen los patrones del  $\alpha - U$  y  $U_6Fe$  con números PDF 11-0628 y 15-0145 respectivamente. En la parte inferior de esta figura se presenta el EDRX y refinamiento de la muestra sin recocer de  $UFe_{2.67}$ , escogido como típico del lote de muestras.

### Medición de propiedades de Transporte

Las medidas de transporte electrónico realizadas, son resistencia contra temperatura a campo cero y para observar el efecto de los campos magnéticos en la resistividad, hacemos lo mismo pero a campos magnéticos de 0.001, 0.010, 0.050, 0.100, 0.300, 0.600 y 1.000 T. Un criostato multifuncional diseñado por Quantum Design, se usó para realizar estas medidas. Este complejo, proporciona un intervalo de temperatura entre 1.8 y 400 K, con una sensibilidad de 0.01 K, también suministra un campo magnético de hasta un Tesla en pasos de  $10^{-4}$  T. Este sistema, además ofrece una gran homogeneidad en la zona de muestreo. Este criostato se acompaña con dispositivos adecuados para realizar las mediciones de resistividad, y cuenta en particular con la electrónica necesaria para hacer una medición a cuatro puntas por un método AC, proporcionando gran versatilidad en la elección de los voltajes y corrientes necesarias para la medición, de tal manera que uno puede trabajar a la potencia requerida para evitar efectos de calentamiento en la muestra. Las muestras se preparan colocando cuatro alambres de cobre del calibre 50, sujetos, cada uno, al material con una gota de pintura de plata, los alambres se colocan en formación paralela igualmente distanciados (aproximadamente 0.003 m), los extremos se conectan a las terminales de corriente y los dos del centro, a las terminales de voltaje. La muestra instrumentada se pega con

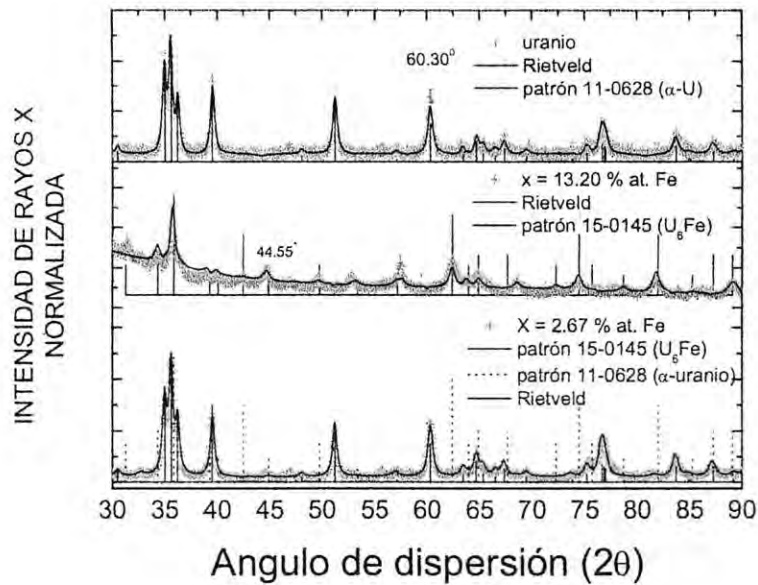


Figura 3.4: En la figura se muestran los EDRX y ajuste Rietveld del  $\alpha - U$ ,  $UF_{e0.1320}$  y del  $UF_{e0.0267}$  y , se adicionan los patrones PDF del  $UF_{e0.1430}$  y del  $\alpha - U$ .

barniz Oxford al dispositivo especialmente diseñado para medir resistividad, el dispositivo se introduce al dewar para insertarlo en su posición de diseño. Se le programa una rutina de medición adecuada (software incluido), típicamente de 300 a 140 K en pasos de 20 K, de 130 a 50 K en pasos de 10 K y de 50 a 10 K puede ser de 5 K, para terminar a 1.8 K con pasos de 1 a 0.5 K. En las mediciones con campo, se fija el campo magnético teniendo el dispositivo a una temperatura de 300 K, ya con campo aplicado se mide la resistividad conforme baja la temperatura, una vez llegado a 1.8 K, se quita el campo y se calienta el dispositivo a 300 K, se fija otro campo y así sucesivamente se realizan todas las mediciones. Los datos se almacenan en la memoria de la computadora de la cual se extraen, para trabajar con ellos. Valores típicos de corriente y voltaje para una corrida son: Corriente de polarización de  $100 \mu A$  y voltaje de 95 mV. Con esto restringimos la potencia a valores menores que  $10 \mu W$ , la cual, creemos, es suficientemente pequeña como para no interferir térmicamente ( $2 \cdot 4 \times 10^{-6} cal/s$ ). Debido a la incertidumbre para evaluar la

temperatura crítica en el punto de desplome de la curva de resistencia contra temperatura, preferimos tomar la  $T_c$  como la temperatura a la cual la resistividad ha disminuido a la mitad del valor entre 90 y 10 % del onset de temperatura[5, 23].

### Medición de propiedades magnéticas

Las medición de las propiedades magnéticas se realizaron en un magnetómetro comercial basado en un SQUID, ver apéndice B. Las muestras en bulto se colocan dentro de una cápsula de las usadas para la contención de medicamentos, utilizando algodón para mantenerla en una posición fija. A la cápsula se le hacen algunos agujeros para evitar se quede aire atrapado dentro de ella (el oxígeno es paramagnético a 32 K). La cápsula se introduce en un popote de los utilizados para beber líquidos, entre 16 y 16.5 cm de un extremo proporciona una distancia adecuada para un fácil centrado de la muestra, el popote se sujeta, introduciendo un extremo en el soporte del portamuestras y el cual se introduce en el magnetómetro. Se diseña una rutina de medición dentro del mismo software del magnetómetro, normalmente la muestra se mete estando el aparato a 300 K, se enfría a la temperatura requerida y a continuación se fija un campo, entre 0.001 y 0.010 T, campos recomendables para medidas de magnetización contra temperatura. Se inicia la medición de la magnetización para las temperaturas programadas, al llegar a la temperatura más alta se termina el proceso, llamado Zero Field Cooling (ZFC). Sin ningún otro cambio se empieza a medir bajando la temperatura hasta llegar a la temperatura programada, este es el modo Field Cooling (FC). Una vez terminada la rutina de medición, se retiran los resultados registrándolos en un disquete. Recuerde que el magnetómetro mide la magnetización en emu (apéndice B), y que para otras presentaciones de resultados magnéticos, se requiere de algunos cálculos. Un cálculo especial es el de la fracción Meissner que para materiales superconductores, da una apreciación de la cantidad de material superconductor que existe en la muestra. Este se realiza midiendo la susceptibilidad diamagnética máxima dada por las medidas en modo FC, y dividiéndola entre la susceptibilidad diamagnética máxima teórica ( $-1/4\pi$  o -1 dependiendo del sistema de unidades usado).



### 3.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

En esta sección exponemos los resultados a partir de las imágenes obtenidas en el SEM y su microanálisis, y del análisis de los EDRX efectuados a todas las muestras en sus dos presentaciones templadas y recocidas.

#### 3.3.1. Imágenes y Microanálisis

Las imágenes obtenidas, con el SEM, muestran una sola fase homogénea y sin manchas, para las muestras templadas y con pequeñas manchas oscuras dispersas en un fondo homogéneo para las recocidas, las manchas oscuras según el microanálisis están formadas por uranio solamente y el fondo homogéneo muestra la presencia de uranio y hierro en la proporción buscada, las pequeñas precipitaciones de  $\alpha$ -uranio son resultado del procedimiento seguido en la preparación de estas muestras [7, 24]. El microanálisis opción EDS del SEM, da las siguientes proporciones atómicas en las fases homogéneas (evaluados en hasta 5 zonas distintas), correspondientes a las muestras recocidas y sin recocer:  $1.60 \pm 0.5\%$ ,  $2.67 \pm 0.5\%$ ,  $3.67 \pm 0.5\%$ ,  $5.54 \pm 0.5\%$ ,  $5.96 \pm 0.5\%$  y el testigo con una proporción de  $13.20 \pm 0.5\%$  at. de Fe, éste último en notación normalizada al Fe es  $U_{6.6}Fe$  y que de acuerdo a la referencia [7, 24] es representativo del  $U_6Fe$ , los otros en la misma notación son respectivamente  $U_{62}Fe$ ,  $U_{37}Fe$ ,  $U_{27}Fe$ ,  $U_{17}Fe$  y  $U_{16}Fe$ . Utilizando la llamada regla de la palanca aplicada al diagrama de fase U-Fe, se calcula la proporción de  $U_6Fe$  o de  $\alpha - U$ . Los resultados se colocaron en la segunda columna de la tabla 3.1.

#### 3.3.2. Método de desaparición de fase

En la figura 3.4 observamos que los espectros con  $x = 0$ , y  $13.20\%$  atómico de hierro, ajustan bastante bien con los PDF respectivos, en cambio el otro muestra el patrón típico de una aleación de dos fases, característica que se mantiene para los demás.

A fin de comparación, organizamos la Figura 3.5 de tal forma, que en un arreglo vertical presentamos todos los EDRX (símbolo +) obtenidos, y lo complementamos aun más al incluir sus respectivos refinamientos (línea sólida). El porcentaje de hierro de cada uno lo colocamos en el extremo derecho e

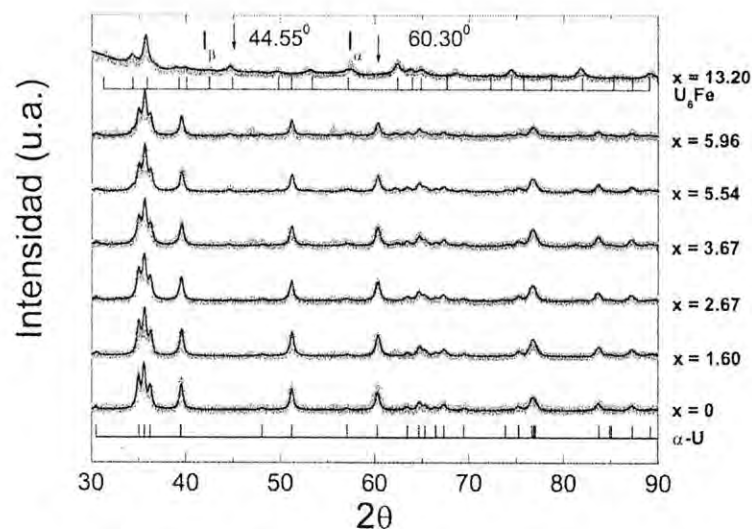


Figura 3.5: Patrones de difracción de rayos X, para las muestras sin recocer. En línea continua se incorpora el espectro refinado por el método de Rietveld.

incluimos los archivos PDF del  $\alpha-U$  y del  $U_6Fe$ , como una referencia. En la mayoría de ellos se identifican, dos fases sobrepuestas, que corresponden a los espectros de  $\alpha-U$  y  $U_6Fe$  aparentemente de acuerdo a la proporción obtenida del diagrama de fase de la Figura 3.1, ver tabla 3.1. Una cosa que resalta, en la figura, es el espectro de  $UF_{e_{0.016}}$ , en éste no se distingue el EDFX del  $U_6Fe$  como en todos los demás (tomando 5% como resolución del aparato de rayos X), ver Figura 3.5. La observación anterior abre la posibilidad de que no exista  $U_6Fe$  a esta composición, por lo tanto, se cree conveniente analizar si existe una concentración de hierro a la cual desaparece la fase  $U_6Fe$  y para esto, aplicamos lo que se conoce como el método de desaparición de fase, y que se aplica a patrones de difracción de rayos X [25]. Este consiste en extrapolar, en forma lineal, la intensidad de dos picos característicos de las dos fases involucradas, la extrapolación permite calcular la concentración a la cual desaparece una fase. La exactitud del método de desaparición de fase está gobernado por la sensibilidad del aparato de rayos X para detectar pequeñas cantidades de segundas fases en una mezcla y su sensibilidad varía de una fase a otra. Entre otras cosas, que también puede influir es la

intensidad de una línea de difracción, la cual depende del factor de dispersión atómica ( $f$ ), que a su vez es proporcional a  $Z$ . Como para nuestras muestras la  $Z$  es grande (92 en uranio), creemos que éste no sería un factor determinante, además, en nuestro caso, lo estrecho de la región de las dos fases (14 %) permite que la determinación del punto de desaparición de la fase del  $U_6Fe$  sea confiable [25].

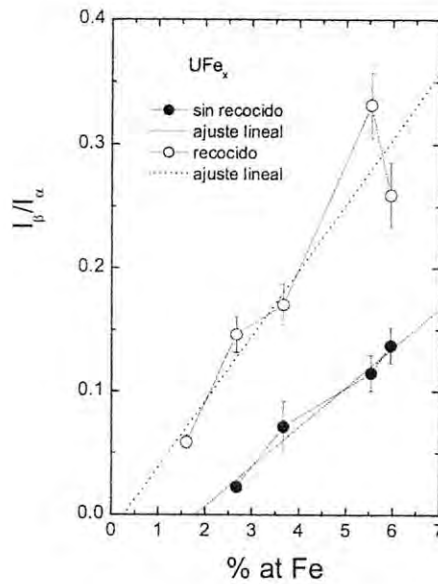


Figura 3.6: Ajuste lineal a los puntos del cociente de las intensidades, para muestras sin y con recocido. El cruce de las rectas, con el eje de los porcentajes, da el valor al cual desaparece la fase de  $U_6Fe$

### 3.3.3. Fases en los compuestos sin y con recocido

De los espectros de difracción refinados de  $UF_{e_x}$ , escogemos para medir la intensidad de la fase  $U_6Fe$ , un pico prominente y relativamente solitario, es decir sin interferencia de líneas contiguas (lo llamamos  $I_{\beta}$ ), el pico en el ángulo  $2\theta = 44.55^{\circ}$  cumple con estas características, hacemos lo mismo con la fase  $\alpha-U$ , seleccionando el ángulo correspondiente a  $2\theta = 60.30^{\circ}$  (llamado

$I_\alpha$ ), ver figura 3.5. Al hacer la gráfica del cociente  $I_\beta/I_\alpha$  como función del porcentaje atómico del Fe, suponiendo una dependencia lineal encontramos, por extrapolación, que la composición para la cual desaparece la fase (es decir  $I_\beta=0$ ) del  $U_6Fe$  es  $1.76 \pm 0.87\%$  at. de Fe, ver figura 3.6 y tabla 3.1. A partir de este punto posteriores adiciones de Fe formarán la fase  $U_6Fe$ . Para las muestras recocidas el espectro de Rayos X obtenido con los mismos parámetros de medición, no muestran aparentemente cambios substanciales, lo mismo que su ajuste de Rietveld. Al aplicarle el mismo procedimiento de desaparición de fase, el resultado indica que la fase de  $U_6Fe$  desaparece en  $0.37 \pm 0.96\%$  at. de Fe, ver Figura 3.6, el resultado muestra una gran dispersión de los puntos, pero sin duda es muy cercano al cero y está dentro de los límites de concentración de hierro en uranio reportados [24]. Esto significa que el  $U_6Fe$  inicia su formación prácticamente desde cero. Existen reportes [26, 24], basados en medidas magnéticas, que dicen que no existen evidencias reales que apoyen la suposición que el hierro, exista como  $U_6Fe$ , a concentraciones bajas, en muestras templadas. Este resultado muestra que para muestras de  $UFe_x$  templadas, la región de solubilidad del Fe en el  $\alpha$ -uranio llega aproximadamente hasta el  $1.76 \pm 0.87\%$  atómico de Fe. A la fecha no se han hecho estudios en muestras sin recocer que involucren  $U_6Fe$ . La aparición de un nuevo límite para la saturación de Fe en U, crea la necesidad de realizar posteriores estudios, para establecer en forma más precisa los límites de saturación.

### 3.4. MEDICIONES DE TRANSPORTE

Los resultados de las mediciones de transporte, los presentamos como un conjunto de curvas de resistencia contra temperatura a campo cero. Las curvas se muestran normalizadas al valor de la resistencia a 240 K, logrando de esta forma sobreponer curvas de diferentes valores. En la Figura 3.7 se presentan las curvas para las distintas muestras obtenidas, tanto las sujetas a templado (as-casting) como las recocidas. Preferimos, para más claridad, la presentación en forma de columna y por pares, del mismo porcentaje de hierro. Utilizamos un pequeño rompimiento en el eje horizontal para ampliar la característica más sobresaliente de todas las curvas, que es la transición superconductora que se manifiesta a temperaturas por debajo de un máximo, cercano a 3.59 K.

A temperaturas mayores una separación de las curvas para temperaturas

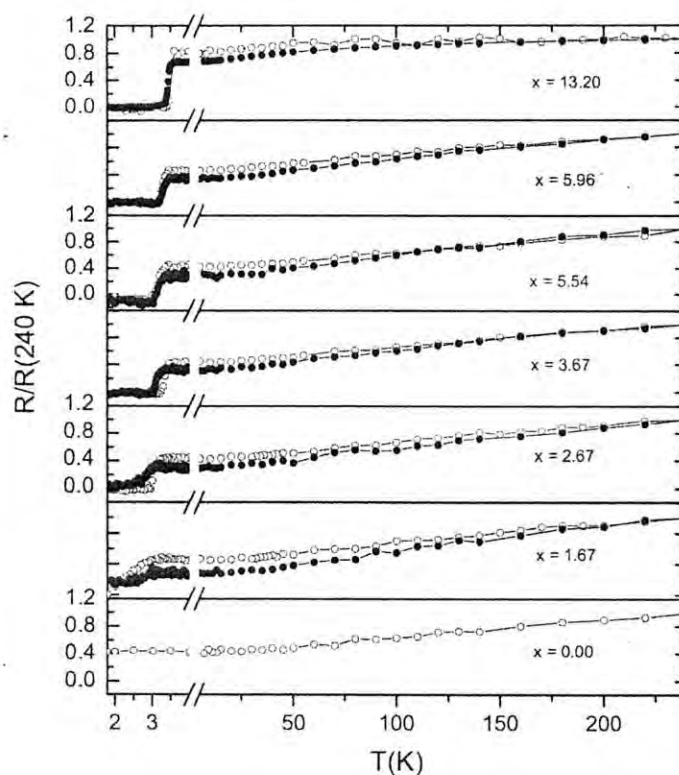


Figura 3.7: Presentamos la evolución con la temperatura, de la resistencia normalizada a 240 K, para las muestras recocidas ( $\circ$ ) y sin recocer ( $\bullet$ ).

debajo de 100 K se manifiesta. La inclusión del uranio con porcentaje cero de hierro se hace como referencia ante las muestras dopadas con hierro, y como ya se había comentado, no muestra superconductividad en la región de temperaturas presentadas, que va de 1.8 a 240 K. En las siguientes secciones analizaremos por separado y con más detalle estas observaciones, se incluirán además comentarios pertinentes. Las otras medidas de transporte serán las de magnetoresistencia y se colocan a continuación de la sección dedicada a las mediciones magnéticas y solamente nos limitaremos a muestras recocidas.

### 3.4.1. Muestras templadas (As Casting)

De las muestras sin recocido (templadas) y basándonos en la figura 3.8, que da el detalle de la región superconductor, se puede decir que todas las muestras con excepción del uranio son superconductoras desde un valor máximo de 3.59 a 2.67 K, correspondiendo el máximo y el mínimo al mayor y menor contenido de hierro respectivamente, los valores correspondientes a cada porcentaje de hierro se presentan en la Tabla 3.1.

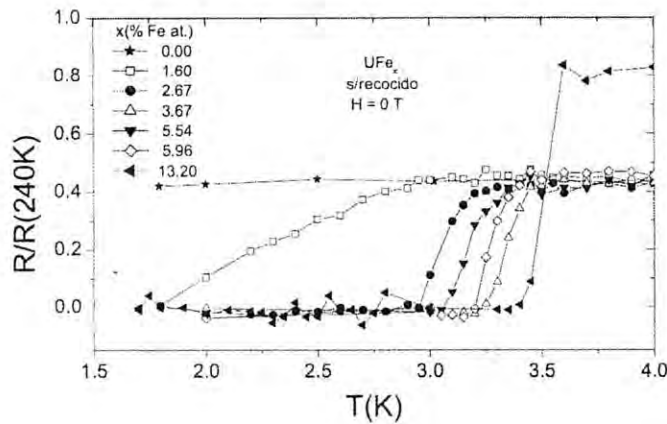


Figura 3.8: Se presenta la zona de transición superconductor para las muestras templadas y el uranio. Las mediciones se hicieron a campo cero.

Por otro lado, las curvas presentan un comportamiento metálico ( $R$  proporcional a  $T$ ) a temperaturas arriba de la superconductor, curvas con símbolos huecos en la Figura 3.7. Debemos mencionar también que pocos grados antes de alcanzar la transición superconductor la curva se vuelve constante. Otra diferencia que se puede apreciar, es la caída a cero, abrupta para 13.20 e inclinada para el resto sobre todo para 1.60, ver figura 3.8. Además el comportamiento de la resistencia es igual al del  $\alpha$ -uranio (0% at. de Fe) y su forma varía muy poco, con el aumento de hierro, como se ve. La discrepancia a lo anterior es la curva del compuesto con  $x = 13.20$  %, ésta no es lineal, y el comportamiento de su resistencia es más característico de algunos compuestos de uranio del tipo fermión pesado[16, 27], que del uranio mismo. Los valores de la resistencia en la muestra de  $U_{6.6}Fe$ ,  $x = 13.2$  % (no

mostrados) son un orden de magnitud más grande que el resto ( $10^{-4}$  por  $10^{-5}\Omega$ ). Un dato adicional es que la resistividad reportada para el uranio decrece linealmente de  $30 \mu\Omega - cm$  a temperatura ambiente hasta cerca de  $4 \mu\Omega - cm$  a 20 K [14], con estos datos obtenemos una pendiente de resistencia normalizada contra temperatura de 0.0031, semejante al 0.0025 dada por nuestra curva.

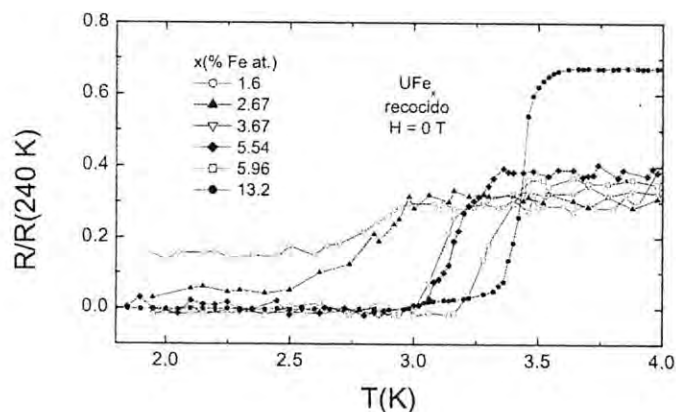


Figura 3.9: Se presenta la zona de transición superconductora para las muestras recocidas, note los cambios en la zona de resistencia cero

Los valores de la temperatura crítica superconductora (TCSC) para cada aleación son, como se puede deducir de la Figura 3.8, TCSC = 2.78, 3.17, 3.43, 3.35, 3.37 y 3.59 K, para 1.60, 2.67, 3.67, 5.54, 5.96 y 13.20% at. de Fe, respectivamente, los valores se pueden consultar en la Tabla 3.1. El valor de la TCSC del casi  $U_6Fe$ , es menor que el reportado y puede ser debido a impurezas del uranio usado (3.99 K, en cristales y 3.80 K en bulto). Con uranio de más alta pureza es posible obtener TCSC más altas [16, 19].

Cuadro 3.1: Parámetros superconductores y magnéticos de los compuestos  $UFex$ .

Micro Análisis	Diagrama de fase	Diagrama $\alpha - U + Fe$	$I_\beta$ Rietveld	$I_\alpha$ Rietveld	$I_\beta/I_\alpha$	R vs T s/recocido	R vs T c/recocido	M vs T s/recocido	M vs T c/recocido	H(T=0) Teslas
% at. Fe	% at. $U_6Fe$	% at. $U_6Fe$	$2\theta=44.55$	$2\theta=60.30$		TCSC(K)	TCSC(K)	TCSC(K)	TCSC(K)	Extrapolación
0.00	0.00	0.00	0.00	0.352	0.00	0.50	0.50	0.50	0.50	No disponible
1.60	11.19	0.08	0.00	0.418	0.00	2.26	2.67	2.72	2.50	9.40
2.67	18.67	8.51	0.009	0.398	0.023	3.06	2.82	2.87	2.85	s/datos
3.67	25.66	28.92	0.026	0.364	0.071	3.33	3.09	3.21	3.15	9.90
5.54	38.74	31.13	0.037	0.322	0.115	3.18	3.15	3.04	3.24	12.4
5.96	41.68	34.44	0.035	0.255	0.137	3.27	3.29	3.14	3.35	s/datos
13.20	92.30	91.49	0.121	0.00	Indeter.	3.48	3.44	3.44	3.27	14.0

### 3.4.2. Muestras recocidas (annealing)

De las muestras sometidas a recocido podemos ver de acuerdo a la Figura 3.7 y su detalle dado en la Figura 3.9, que todas las muestras son superconductoras, si bien con TCSC más bajas, tal vez reflejo de la caída a cero más tendida que las templadas, lo que hace que la evaluación de la  $T_c$  sea un poco menor, los valores de la TCSC se presentan en la Tabla 3.1. Otro cambio se da en las curvas para  $x = 1.60$  y  $2.67$  las cuales no llegan a cero en ese intervalo de temperaturas. Otro cambio, no tan evidente pero significativo, es la separación del comportamiento lineal característico de las muestras recocidas, como se puede ver en la Figura 3.7 y con más detalle en la 3.10, que permite ubicar el vértice de la separación, entre los 70 y los 170 K, además en la misma Figura 3.10 se hace evidente la diferencia entre las curvas del material testigo y el resto.

Una gráfica interesante es la presentada en la Figura 3.11, que muestra el comportamiento de la TCSC con el contenido de hierro en uranio, para las muestras sin recocido y recocidas, en ésta se nota que la TCSC alcanza un máximo intermedio, cerca de 4.0 K, para después seguir subiendo conforme aumenta la proporción de  $U_6Fe$  en la aleación. Enfatizamos este comportamiento, porque es semejante al mostrado por las aleaciones de  $TiFe_x$  y  $TiCo_x$  [13], muestras también no recocidas y con un tratamiento de homogenización semejante al hecho en las nuestras.

En el caso de las aleaciones Ti-Co su diagrama de equilibrio de fase, muestra gran semejanza con el de U-Fe, donde el  $Ti_2Co$  es un intermetálico



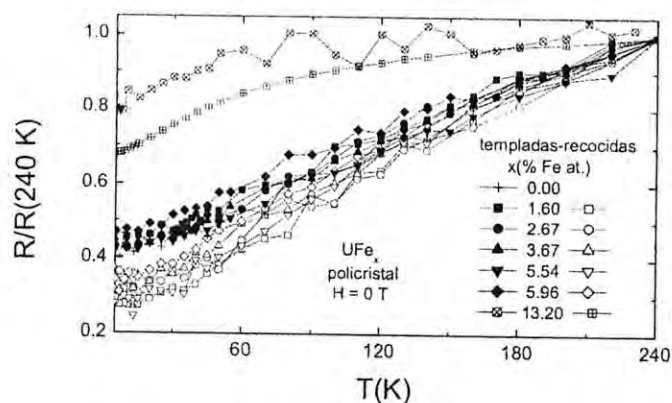


Figura 3.10: Presentamos todas las curvas de las muestras tanto templadas como recocidas, nótese los cambios en la región no superconductor.

de formación peritética, que es superconductor a 3.44 K [1]. Esto abre la posibilidad de que, en nuestras muestras esté sucediendo algo parecido. El Fe diluido en el uranio y sin formar  $U_6Fe$ , puede formar una solución sólida superconductor y que la mezcla de estos dos compuestos superconductores sean la causa del comportamiento inusual de la TCSC con el porcentaje de hierro.

### 3.5. MEDICIONES MAGNÉTICAS

El magnetómetro presenta sus resultados en valores de momentos magnéticos (en emu), por lo tanto para el cálculo de la magnetización en  $emu/cm^3$  se necesita la masa de la muestra y la densidad del material. Para las mediciones de las muestras enriquecidas con Fe utilizamos la densidad del  $\alpha$ -uranio  $19.06 g/cm^3$ , y para la muestra de 13.20 % at, utilizamos la del  $U_6Fe$ ,  $17.75 g/cm^3$ . Las curvas de magnetización (M) contra temperatura (T), se realizaron a bajos campos magnéticos ( $H < 0.010 T$ ) en la modalidad de cero field cooling (ZFC) y field cooling (FC), ver apéndice B.

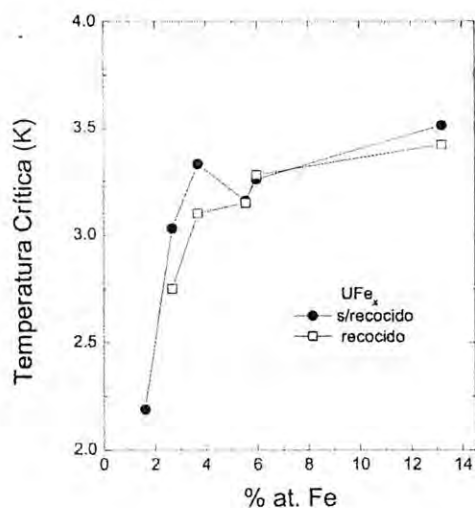


Figura 3.11: La gráfica muestra el comportamiento de la TCSC con respecto al porcentaje de hierro. Para las muestras templadas y recocidas.

### 3.5.1. Magnetismo en muestras templadas

Las curvas de  $M$  vs  $T$  de las muestras sin recocido (templadas), se presentan en la Figura 3.12, en ésta se muestran solo los valores dentro del intervalo de temperatura que va de 1.8 a 4 K donde se enmarca la región superconductor.

Los modos ZFC y FC se presentan por separado, a fin de ayudar al análisis ya que puede haber confusión por sobreponer las curvas. En este tipo de curvas se entiende que el estado superconductor se da cuando la magnetización se hace negativa, es decir la muestra se vuelve diamagnética. En la figura observamos que todas las muestras templadas, son superconductoras a temperaturas debajo de 3.50 K, esta última corresponde a la muestra testigo  $U_{6.6}Fe$ , estas mediciones complementan la comprobación del estado superconductor y corroboran los resultados de las medidas de resistencia. También observamos que la magnetización a temperaturas mayores a 3.50 K no manifiesta diferencias mayores al comparar los modos ZFC y FC, lo que esto manifiesta es que no existe un ordenamiento magnético en las muestras, podemos decir que se comportan como paramagnetos de Pauli, ya que prácticamente la magnetización, no depende de la temperatura. Los valores

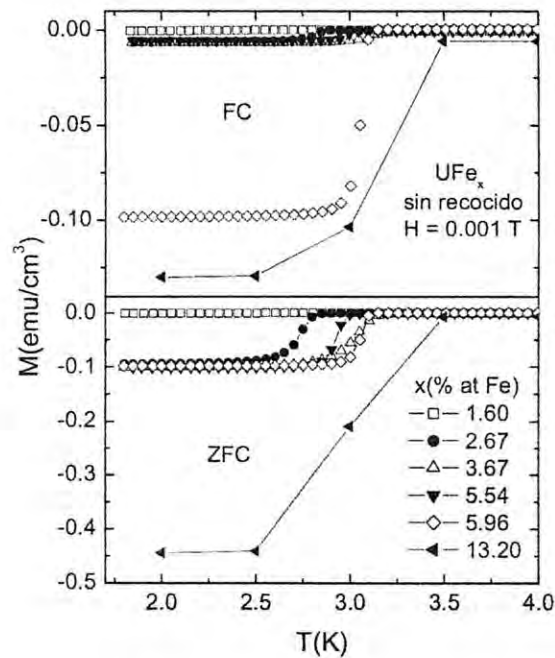


Figura 3.12: Se muestra el comportamiento magnético de las muestras sin recocer. En la región desde 1.8 hasta 4.0 K. En la parte superior se presenta el modo FC y ZFC en la inferior.

de TCSC se toma en el punto (onset) que inicia la caída (no aleatoria), de los puntos experimentales, a valores diamagnéticos (negativos). Los valores de la TCSC se colocan en la columna correspondiente de la Tabla 3.1 y su gráfica contra el porcentaje de hierro se presenta en la Figura 3.13, utilizamos estas gráficas para hacer un estimado de la cantidad de material superconductor, al calcular el porcentaje Meissner, a partir de las curvas en modo FC.

### 3.5.2. Magnetismo en muestras recocidas

El comportamiento magnético de las muestras recocidas, es medido de la misma manera que las anteriores y su dependencia en el intervalo de temperaturas entre 1.8 y 4 K, es mostrado en la Figura 3.14.

Relevantes cambios, en comparación a las muestras templadas, son observados, las TCSC se encuentran por debajo de 3.40 K y en general son más

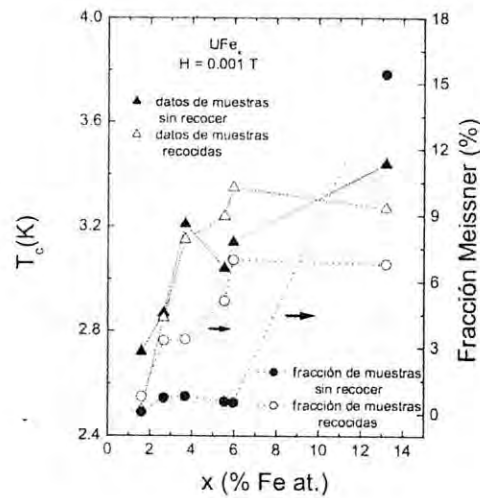


Figura 3.13: Las gráficas, para las muestras templadas y recocidas, de la TCSC contra el porcentaje de hierro, está referida al eje vertical izquierdo. En el lado derecho referimos el porcentaje Meissner.

bajas, ver los valores en la Tabla 3.1. Además existe un significativo cambio entre los modos ZFC y FC, la magnetización a temperaturas por arriba de la TCSC se incrementa, en el modo FC, muestra inequívoca de que un ordenamiento magnético se produce.

El intervalo de inicio se puede ubicar de acuerdo a la Figura 3.15, en el intervalo entre 170 a 200 K. Los valores de TCSC, para las curvas magnéticas, se grafican en la Figura 3.13 en esta misma figura se insertan las gráficas del porcentaje Meissner para muestras recocidas y sin recocer, sus valores están referidos al eje derecho de la figura. Los valores de TCSC se colocaron en la columna correspondiente de la Tabla 3.1. Los valores de TCSC mostrados en la figura 3.13 son semejantes a las obtenidos por medio de la resistencia, confirmando el comportamiento. Llama la atención el comportamiento Meissner que si bien sigue la tendencia de la TCSC para muestras recocidas, existe una notoria separación de los valores de las muestras sin recocido, que puede ser debido al también inusitado aumento de la magnetización en el modo FC. Sobre la Figura 3.15, mencionaremos que el intervalo de temperaturas presentado, inicia en 5 K y termina en 300 K, esto con el fin de tener completo el desenvolvimiento magnético de nuestras muestras y mostrar en detalle el

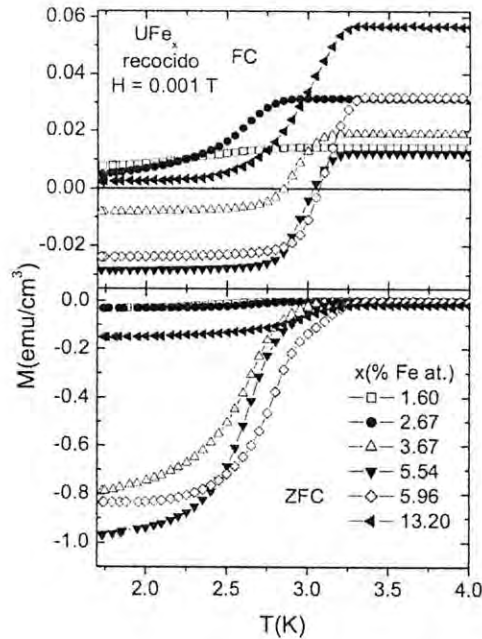


Figura 3.14: Las curvas representan el comportamiento magnético de las muestras recocidas, en la región desde 1.8 hasta 4.0 K. Note el incremento en la magnetización en el modo FC.

crecimiento de la magnetización.

### 3.6. INFLUENCIA MAGNÉTICA

Entre los resultados de las secciones anteriores resalta lo siguiente: el incremento de uranio en el  $U_6Fe$  deprime la TCSC pero no la elimina, el recocido de las muestras induce un estado de ordenamiento magnético, que tampoco elimina el estado superconductor, al contrario, aumenta el porcentaje Meissner, en comparación al de las muestras recocidas. Todo lo anterior son cosas que no son explicadas en el contexto de la teoría BCS. En este sentido, un estudio de la respuesta de los portadores ante campos magnéticos puede proporcionar alguna información adicional a la ya existente. La manera en que la inducimos fue haciendo mediciones de resistencia contra temperatura en las muestras recocidas y a los campos de 0.00, 0.01, 0.05, 0.10, 0.30, 0.60

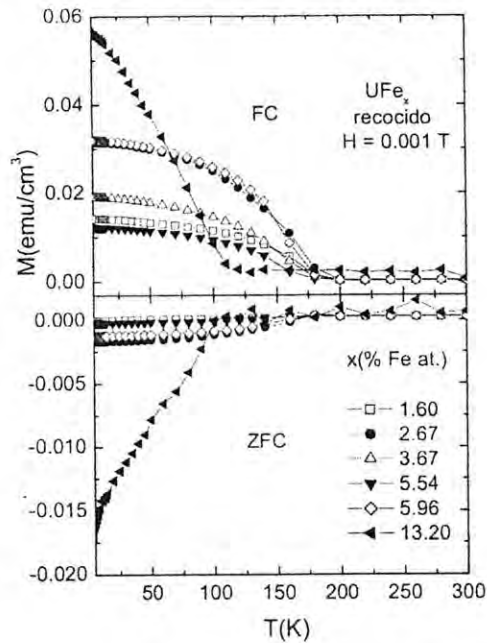


Figura 3.15: Se muestra por separado los modos magnéticos FC y ZFC, en el intervalo desde 5 hasta 300 K, observe la región donde se separan los dos modos.

y 1.00 Teslas límite de campo en el aparato de mediciones. Las muestras seleccionadas fueron aquellas con porcentaje atómico de hierro de 1.60, 3.67, 5.54 y 13.20.

### 3.6.1. Magnetoresistencia en muestras recocidas

De acuerdo a los resultados mostrados en las subsecciones anteriores, el recocido afecta las propiedades magnéticas de las muestras, por lo que es conveniente profundizar en el efecto que los campos magnéticos producen en las muestras recocidas. Para tal efecto emplearemos la magnetoresistencia como un instrumento de análisis y en las secciones siguientes exponemos los resultados. En primer término se mostrarán los efectos en la región superconductora y en el segundo se expondrán los de la región no superconductora.

**Región Superconductor** Para la presentación de las gráficas en la Figura 3.16 se utiliza el formato de columna, y se presentan las curvas  $R$  vs  $T$  agrupadas por porcentaje atómico y mostrando el efecto de la aplicación de los diferentes campos magnéticos, todas las figuras están presentadas en el mismo intervalo de temperaturas (1.8 a 3.5 K).

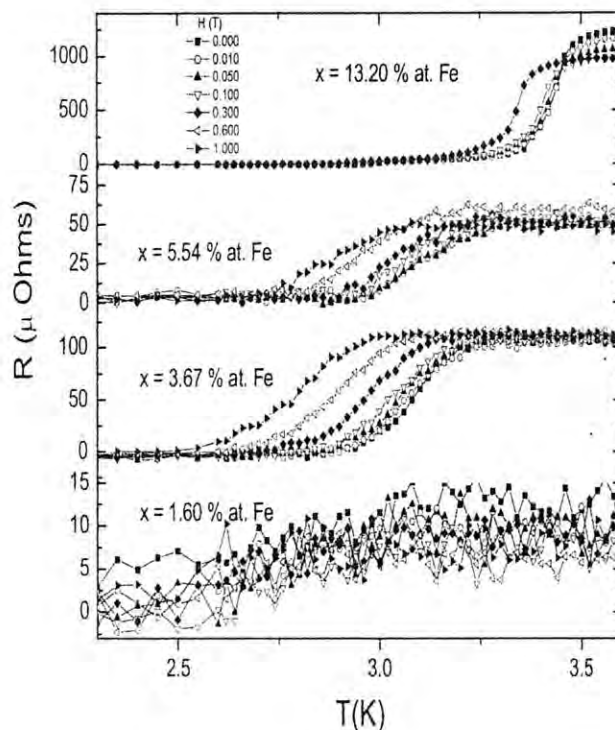


Figura 3.16: Se muestran cuatro conjuntos de curvas, cada uno manifiesta como el campo magnético influye en la TCSC. Cada conjunto pertenece a un solo porcentaje de hierro.

En todas, el campo magnético al aumentar de intensidad, disminuye la temperatura crítica superconductor. En la región superconductor, mostrada en la Figura 3.16, la caída de la resistencia a cero no se hace de forma abrupta, a la resistencia le toma 0.32 de K, para llegar a cero desde el inicio de su descenso, esto para  $x = 13.20$  y de 0.51 y 0.79 K para 5.54 y 3.67

por ciento de hierro. En el caso de  $x = 1.60$  la resistencia es tan baja que la caída a cero se confunde con las oscilaciones aleatorias de  $R$ .

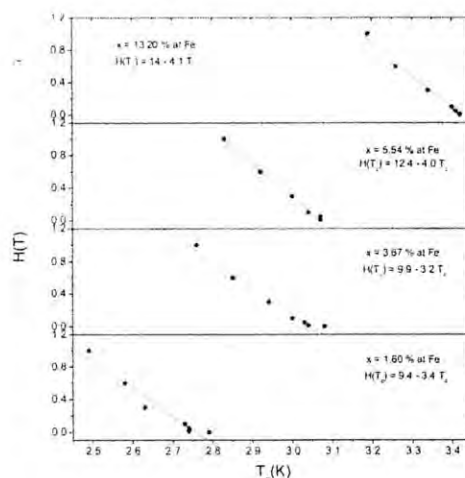


Figura 3.17: Se muestra la línea de tendencia del campo con la TCSC, También se presentan las ecuaciones, junto con el valor de  $H$  a  $T_c = 0$ .

En la Figura 3.17 presentamos las gráficas de la evolución de la TCSC de las muestras ante el campo magnético exterior aplicado a las muestras,  $H$  vs  $T_c$ . Igualmente, por porcentaje y en una sola columna, además adicionamos el ajuste lineal junto con su función. Haciendo la suposición que la dependencia de  $H$  con  $T$  es lineal, calculamos los campos a los cuales  $T_c = 0$  K y que serían en orden ascendente del porcentaje atómico, 9.4, 9.9, 12.4 y 14 T, lo cual no está muy alejado del reportado para  $U_6Fe$  de 13 T [5], el cual es anormalmente alto para la  $T_c$  tan baja que presentan estos compuestos [6].

**Región normal (no-superconductora)** La región normal de todas las muestras inicia aproximadamente en 3.5 K, por lo cual optamos por presentar los resultados en el intervalo de 4 a 260 K. La influencia de un campo magnético en la resistencia de las muestras la estudiamos a partir de las gráficas de  $R$  vs  $T$  para los diferentes campos arriba mencionados. En la Figura 3.18 se muestran en un arreglo vertical los resultados obtenidos en las muestras con los porcentajes siguientes .60, 3.67, 5.54 y 13.20 % at. Fe.



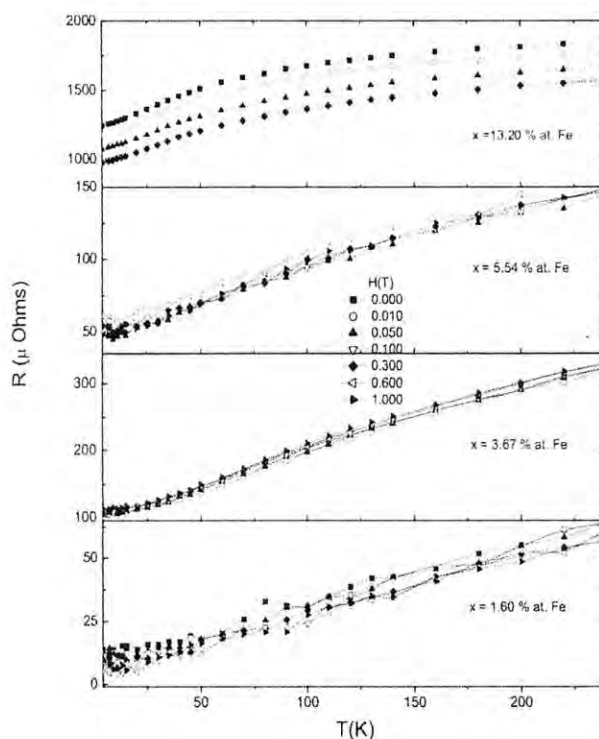


Figura 3.18: Curvas de resistencia contra temperatura a campos constantes, agrupadas en porciento atómico de Fe.

En la figura se nota como el campo magnético al incrementarse deforma la parte media de las curvas, afectando mayormente a las muestras con mayor contenido de hierro, a la vez que intenta establecer un ordenamiento, ya manifiesto en el caso extremo de 13.20 porciento de hierro atómico, aparentemente el campo no afecta en nada la curva con  $x = 1.60\%$  at. de Fe. Tal vez una forma más directa de observar la evolución de la resistencia con el campo es utilizando la magnetoresistencia  $MR = [R(H) - R(0)]$ , donde  $R(0)$  es la resistencia a campo cero. En primer instancia presentaremos como afecta el campo magnético la dependencia de la magnetoresistencia con la temperatura, esto lo presentamos en la Figura 3.19, en un arreglo vertical que contempla las diferentes muestras utilizadas.

En la Figura 3.19 se nota que la influencia del campo magnético sobre

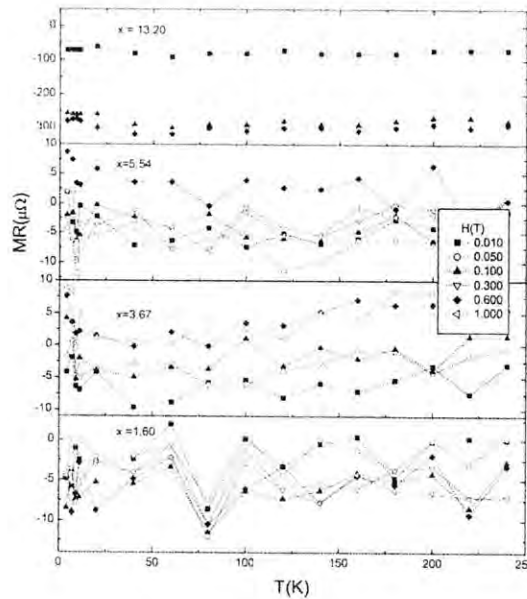


Figura 3.19: Comportamiento de la magnetoresistencia  $MR = R(H) - R(0)$ , para campos constantes, las líneas solo son guías para mejor apreciación.

la muestra de  $U_6Fe$ , es de un ordenamiento tipo exponencial en la región de MR negativa, que tiende a un valor constante. Conforme se incrementa el contenido de uranio en las muestras, la magnetoresistencia dependiente de la temperatura no se ve afectada por el campo magnético, no ordena las curvas (note como las líneas se entrecruzan) y se mantienen discretamente negativas. Conforme disminuimos el contenido de hierro y salimos de la estequiometría del  $U_6Fe$ , las curvas de MR sometidas a campos mayores, alcanzan valores positivos, y el resto permanece en la región de magnetoresistencia negativa. Lo que es común a todos los porcentajes de hierro, fuera del  $U_6Fe$ , es que la MR para cada campo se mantiene aproximadamente constante para toda temperatura. Otra manera de presentar la magnetoresistencia es representando su comportamiento con respecto al campo a una temperatura constante, esta es una variante de la Figura 3.19, ya que la Figura 3.20 es una representación de una línea vertical de la Figura 3.19, por lo que, el análisis se queda un poco limitado, ya que el número de puntos por curva se limita de 5 a 6 valores de campo que serían 0.01, 0.05, 0.10, 0.30, 0.60 y 1.00 Teslas.

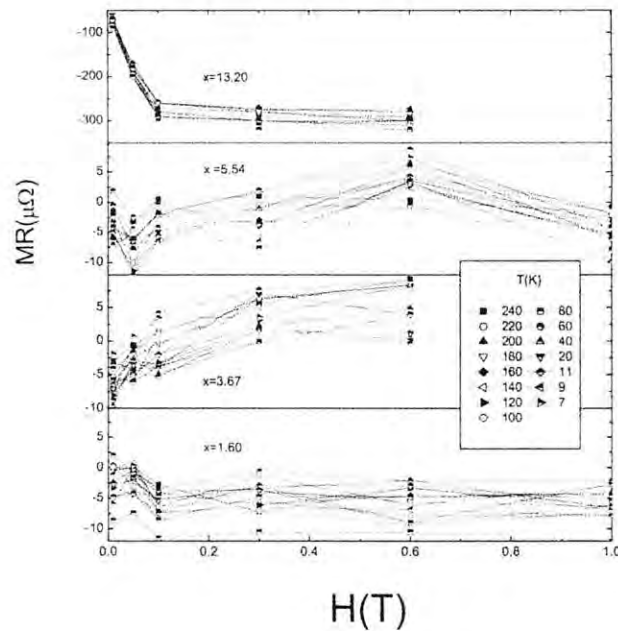


Figura 3.20: Comportamiento de la magnetoresistencia para temperaturas constantes y diferentes campos, las líneas solo son guías para mejor apreciación

En la figura 3.20 se confirma lo anterior para bajos contenidos de  $U_6Fe$  la MR es negativa para todos los campos y todas las temperaturas y la posición de los valores son aleatorios en temperatura. Para  $x = 3.7\%$  at. de Fe, a partir de 0.05 T la MR se convierte en positiva sin ordenamiento, en las curvas correspondientes a 5.54% la MR positiva es solo para 0.60 T y después regresa a valores negativos, tampoco existe ordenamiento con la temperatura. Para la muestra de mayor contenido de  $U_6Fe$  la MR siempre es negativa no alcanzando un ordenamiento con la temperatura, en cambio a partir de 0.05 T se observa una tendencia a permanecer constante a una temperatura dada. Es necesario aclarar que las líneas entre puntos solo sirven como ayuda visual, sobre todo para ver ordenamiento ya que si se cruzan podemos decir que los puntos terminales se movieron de orden. Algunos autores afirman que una MR negativa, está asociada con un ordenamiento magnético del material y sobre todo cuando se hace constante.

### 3.7. ANÁLISIS Y CONCLUSIONES

A partir del análisis realizado en los espectros de difracción por rayos x y apoyados por el método de desaparición de fase, podemos concluir que, para las muestras policristalinas del  $UFex$  sin recocido (as-casting), puede existir una solución sólida, no reportada, de  $\alpha$ -uranio + Fe con un límite de solubilidad de  $1.78 \pm 0.87\%$  at. Fe, ya que para concentraciones mayores de hierro, se formará la aleación de ( $\alpha$ -uranio + Fe) +  $U_6Fe$ . Esto supone una modificación ligera al diagrama de fases, que podría ser dentro de la zona sugerida en la figura 3.21. Nuestra muestra de 1.61 % at. de Fe, por lo tanto caería dentro de los límites de la solubilidad del ( $\alpha$ -uranio + Fe). Lo anterior también lo avala el espectro de difracción de rayos x junto con su refinamiento Rietveld, pero además el comportamiento resistivo y magnetoresistivo de esta muestra, revela un comportamiento diferente al de la muestra de casi- $U_6Fe$  (13.2% at.), y la manera como el espectro de la solución poco a poco desaparece del espectro de las demás aleaciones, indica la persistencia de la fase. El hecho de que esta solución sea superconductora a una temperatura de 2.56 K o 2.72 K según las medidas resistivas y magnéticas respectivamente, lleva a este material a meterse dentro del grupo de materiales superconductores (Zr y Ti) que aumentan su TCSC al adicionarle impurezas magnéticas de la familia de elementos con electrones  $3d$ .

Las medidas de transporte muestran que en la fase ( $\alpha$ -uranio + Fe) el hierro cambia las propiedades resistivas tenidas como  $\alpha$ -uranio, los electrones  $5f$  del uranio propician o no impiden que los electrones  $3d$  de los pocos átomos de hierro, se muestren en forma itinerante, y tal vez, se concentren en la región cercana al nivel de Fermi, produciendo, en consecuencia, un aumento en la densidad de niveles, reflejándose en un incremento en la TCSC del  $\alpha$ -uranio (de 0.50 K a 2.56 K). Conforme se adiciona más hierro este, no se disuelve más, sino que, se inicia la formación del  $U_6Fe$ . Al formar este compuesto sus elementos, que tienen una configuración de electrones de geometría  $f$  y  $d$  (3 de U y 6 de Fe), le permiten combinarse linealmente o hibridizarse con los electrones de conducción y juntos producir agudas bandas de energía cerca del nivel de Fermi [28]. Lo estrecho de estas bandas propicia la existencia de una alta densidad de estados y como consecuencia una masa efectiva grande. Los electrones de estas capas  $5f$  del U y  $3d$  del Fe, son también los responsables de la formación del estado superconductor del  $U_6Fe$ . Al empezar a formarse los fermiones pesados, que por su misma condición interaccionan

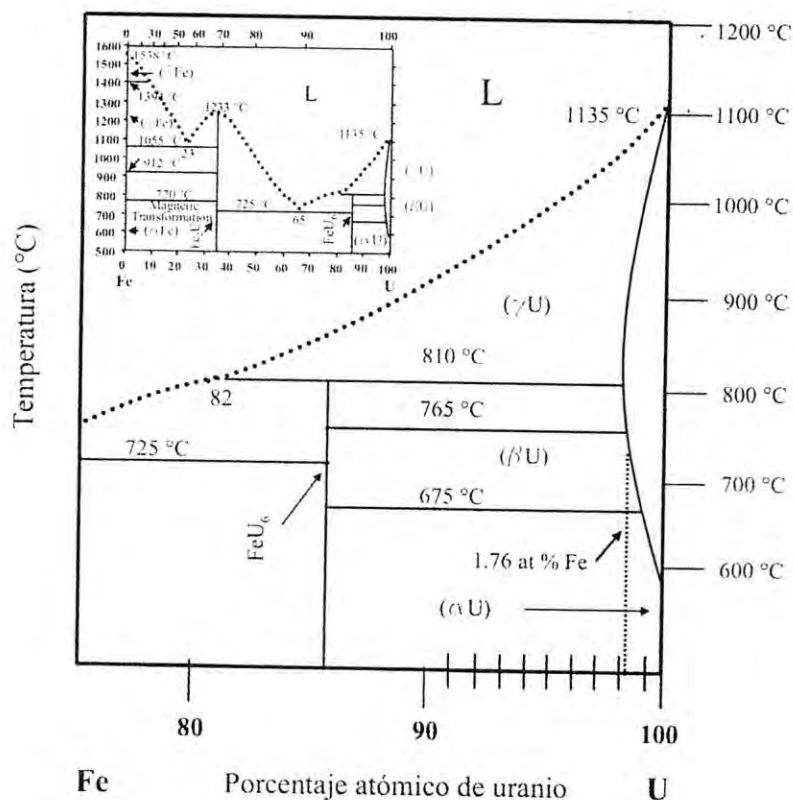


Figura 3.21: Delimitación del diagrama de fases, de acuerdo a los resultados obtenidos. En el recuadro se inserta el original.

más con la red, en las aleaciones sin recocerse (as-Casting) no producen cambios en la curva de resistividad, solo cuando se encuentra cerca del punto peritectico del  $U_6Fe$ . Lo anterior se manifiesta en la joroba característica de la resistividad propia de algunos fermiones pesados, en nuestras muestras se observa únicamente en la de 13.20 % at. En la respuesta magnética no se notan cambios en las aleaciones, una magnetización casi independiente de la temperatura sin histéresis, podríamos decir que se comportan como un paramagneto de Pauli, es decir el efecto del campo magnético se concentra en los electrones itinerantes [28].

Incluso la curva de magnetización de la aleación más cercana al  $U_6Fe$ , no manifiesta algo diferente. El tratamiento térmico, produce cambios substan-

ciales en las propiedades de las aleaciones. Hace perder solubilidad del  $U_6Fe$  en ( $\alpha$ -uranio + Fe), y consolida dominios o regiones de  $U_6Fe$  y de  $\alpha$ -uranio (según las tomas de microscopio electrónico y su microanálisis) que crecen conforme aumenta el contenido de hierro. Este sólo hecho genera y aumenta paulatinamente la joroba resistiva, en las aleaciones  $UFex$  recocidas. En las medidas magnéticas, estos dominios, creemos, hacen la diferencia entre los comportamientos magnéticos de las muestras recocidas y sin recocido. El efecto magnético, de las muestras tratadas térmicamente, sería así, un efecto magnético colectivo y no debido a impurezas de  $UFe_2$  como algunos autores suponen, ya que la separación entre las trayectorias ZFC y FC se da incluso para muestras recocidas de  $\alpha$ -uranio + Fe, con tan poco Fe, como el 1.60% at., que además creemos, hace improbable la presencia del  $UFe_2$ . Las curvas de magnetoresistencia muestran, también, que en el  $\alpha$ -uranio + Fe, la conducción es por electrones, puesto que no existe dependencia clara entre la corriente y el campo magnético, además de no mostrar la joroba resistiva. Conforme el contenido de Fe se incrementa con la consolidación del  $U_6Fe$ , el control de la conducción es ahora llevada por fermiones pesados, a lo mejor con una interacción magnética (denotada por el incremento en su resistividad), pero además muestran con su adicional ordenamiento con el campo magnético que el tipo de interacción a que están sometidos es magnética. Hasta el momento no se tiene una idea clara como estos dominios de  $U_6Fe$  propician la formación del ordenamiento magnético colectivo. En conclusión los electrones  $3d$  de los átomos de hierro, junto con los  $5f$  del uranio, actúan itinerantemente hasta cierto nivel de saturación en que la cercanía de otros átomos de hierro hacen que pierdan ese carácter, integrándose a una nueva fase donde sus movimientos se vuelven pesados aparentemente por interacciones magnéticas, pero indudablemente se concentran cerca de la superficie de Fermi para producir a cierta temperatura la superconductividad. La hipótesis de formación de dominios de  $U_6Fe$ , oscurece un poco si el tipo de interacción es completamente magnética.



# Bibliografía

- [1] M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys* (McGraw-Hill Book Company, N.Y., 1958) 2ed., p. 728
- [2] B.S. Chandrasekar and J. K. Hulm, *J.Phys. Chem. Solids* 7, 259 (1958)
- [3] R.A. Heine, W.E. Henry and N.M. Wolcott, *Phys. Rev.* 107, 1517 (1957)
- [4] E. Yamamoto, M. Hedo, Y.Inada et al, *J. Phys. Soc. Japan* 65, 1034 (1996)
- [5] E. Yamamoto, Y. Haga, et al. *Physica B* 230-232 (1997) 394-397
- [6] L.E. DeLong, J.G. Huber et al, *Phys. Rev. Lett.* 51, 312 (1983)
- [7] R. White, J.D.G. Lindsay and R.D. Fowler, *Solid State Commun.* 13, 531 (1973)
- [8] W. Opitz *Z. Phys.* 141, 263 (1955)
- [9] J. Muller, *Helv. Phys. Acta* 32, 141 (1959)
- [10] E. Wassermann *Z. Phys.* 187, 369 (1965)
- [11] The effect of some 3d and 4d solutes in the superconductivity of technetio. C.C. Kock, W. T Gardner , aprox 1979
- [12] B. T. Matthias, E. Corenzwit. *Phys. Rev.* 100, 626 (1953)
- [13] B.T. Matthias, V.B. Compton et al *Phys. Rev.* 115, 1597 (1959)
- [14] A.N. Holden, *Physical Metallurgy of Uranium*, Addison-Wesley (1958) p. 15 y 213.



- [15] T. Shikama, A. Ochiai, K. Susuki, in Proc. 4th Int. Symp on Advances Nuclear Energy Research, 1992, p.173.
- [16] Y. Haga, E. Yamamoto et al., J. Magn. Magn. Mater. 177-181, 437 (1998)
- [17] J.J. Engelhardt, J. Phys. Chem. Solids, 36, 123 (1975)
- [18] C. Geibel, S. Thies, D. Kaczorowski, et al, Z. Phys B 83,305 (1991)
- [19] N. Sato, N. Koga and T. Komatsubara, submitted to, J. Phys. Soc. Jap (1996)
- [20] B. Wolf, R. Blick, G. Bruls, B. Lüthi, et al. Z. Phys. B 85, 159 (1991)
- [21] R. Corcoran, P. Meeson, P.A. Probst, et al, Z. Phys. B 91, 135 (1993)
- [22] L. Lutteroti, P. Scardi, and P. Maistrelli, J. Appl. Cryst. 25, 459 (1992)
- [23] C. Poole, H.A. Farach y R.J. Creswick, *Superconductivity*, Academic Press 1995 p.37
- [24] N. Swindells, J. Nucl. Matter, 18, 261 (1966)
- [25] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, 2 edition 1978
- [26] L.F. Bates and Mallard, Proc. Phys. Soc. London, sect B 63, 520 (1950)
- [27] P.A. Lee, T.M. Rice, J.W. Serene, L.J. Sham and J.W. Wilkins, Comments Cond. Mat. Phys. 12, 99 (1986)
- [28] L.E. DeLong, R.P. Guertin, S. Hasanain, T. Fariss, Phys. Rev. B, 31, 7059 (1985)

## Capítulo 4

# PROPIEDADES DEL COMPUESTO $UCo_2Al_3$

### INTRODUCCIÓN

Entre los compuestos ternarios del uranio, existe una familia con fórmula química  $UT_2M_3$  con  $T = Ni, Pd$  o  $Pt$  y  $M = Al$  o  $Ga$ , que por sus propiedades encontramos adecuada para los objetivos de esta tesis. Todos estos compuestos son sistemas electrónicos que se conocen, por el uranio común, como de electrón- $f$ , exhiben ordenamiento magnético a bajas temperaturas, además de comportarse como fermiones pesados y presentar algunos de ellos superconductividad a temperaturas debajo de 2 K. Dentro de esta familia, existen dos tópicos de relevante interés. El primero es la aparición de superconductividad por fermiones pesados (HFS) en dos de los compuestos,  $UNi_2Al_3$  y  $UPd_2Al_3$  [1, 2] y segundo estos dos compuestos manifiestan ordenamiento magnético y superconductividad, en la misma región de temperatura. La superconductividad por fermiones pesados es un tópico de actualidad entre las investigaciones de estado sólido, debido a que la superconductividad así presentada, no encaja dentro de los patrones BCS tradicionales; propiedades similares se manifiestan en los superconductores de alta temperatura crítica. Algunos autores explican, que la superconductividad es producida por electrones fuertemente correlacionados (los fermiones pesados), los cuales también son responsables de las interacciones magnéticas [3]. Bajo tales consideraciones el mecanismo de apareamiento de los electrones puede ser diferente de la superconductividad convencional BCS de

apareamiento acoplado por fonones (puede ser que correlaciones magnéticas estén envueltas en el apareamiento). Sin embargo, a pesar de los esfuerzos experimentales y teóricos, los superconductores fermiones pesados, permanecen hasta la fecha como un rompecabezas. El principal problema es que de todos los materiales (HFS) conocidos hay alguna propiedad particular que no se repite en los demás. Hasta el presente existen, además de los dos mencionados, otros cuatro compuestos que se conocen como HFS estos son  $CeCu_2Si_2$  [4],  $UBe_{13}$  [5],  $UPt_3$  [6] y  $URu_2Si_2$  [7]. La única característica común y que los identifica es el gran aumento en la masa de los electrones superconductores (revelada por el gran salto del calor específico a la  $T_c$  superconductora) y la presencia de correlaciones magnéticas en cada uno de ellos. En contraste, las manifestaciones específicas de superconductividad y magnetismo en cada uno de los materiales se dan en condiciones bastantes diferentes. Por ejemplo, la contribución electrónica al calor específico varía por un factor de 10 entre el  $CeCu_2Si_2$  y el  $URu_2Si_2$ . Mientras en el  $UBe_{13}$  únicamente correlaciones magnéticas de corto alcance o fluctuaciones están presentes [8, 9]. En el ordenamiento magnético, hay variaciones grandes desde el  $0.02 \mu_B$  de U en el  $UPt_3$  [10] hasta el  $0.85 \mu_B$  en el  $UPd_2Al_3$  [11]. Debido a este tipo de disparidades en los problemas físicos, no es posible encasillarlos en una conducta común. Por lo anterior y con el propósito de tratar de encontrar un compuesto que pueda ayudar a completar el cuadro dentro de la familia, es que se decidió tratar de obtener el compuesto  $UCo_2Al_3$ , apoyados también en las similitudes comunes entre los compuestos ya existentes de uranio con Ni ( $U_6Ni$ ,  $U_6Fe$ ,  $U_6Co$ ).

El compuesto intermetálico  $UCo_2Al_3$ , se obtuvo en forma cristalina, con una estructura cristalina hexagonal y grupo de simetría  $P6/mmm$ , lo cual lo ubica dentro de la familia  $UX_2Al_3$  (con  $X = Pd$  y  $Ni$ ), las mediciones de resistividad y magnetización muestran que no son materiales superconductores por lo menos a temperaturas mayores que 1.8 K. Sin embargo se observa una inusual (en este tipo de compuestos) anisotropía en la resistividad, que refleja un comportamiento como un metal en una dirección y tipo fermion pesado en otra. Cada uno a su vez reacciona diferente ante la aplicación de un campo magnético. En el mismo sentido, la magnetización presenta anisotropía y ordenamiento antiferromagnético, semejante a lo ya observado en los otros miembros de la familia. A bajas temperatura, el comportamiento metálico se ve involucrado en un comportamiento tipo Kondo que, aunado a una transición del tipo vidrio de espín (spin-glass), inducen a pensar que la presencia del cobalto, no es del todo pasiva en el compuesto. Todos los resultados, il-

evan hacia la existencia de una dualidad de los electrones  $f$  entre itinerante y localizado, que algunos autores usan generalmente para explicar los resultados obtenidos.

Este capítulo se organiza por secciones, en la primera se describe la síntesis del compuesto y los pasos seguidos para su obtención. En la segunda presentamos un límite en la temperatura de recocido, en la cual se disgrega la fase y la manera como se llegó a tal conclusión. En la tercera se presentan algunas propiedades mostradas por el bulto multifase, de éste se selecciona la fase buscada. En la cuarta se dan los resultados de la caracterización y de las propiedades de transporte y magnetización del cristal de  $UCo_2Al_3$ . Finalmente se termina con las conclusiones de los resultados.

## 4.1. ALGUNAS PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS $UPd_2Al_3$ y $UNi_2Al_3$

El compuesto  $UPd_2Al_3$  es quizás, dentro de los superconductores por fermiones pesados, el más estudiado. Con una temperatura de transición superconductor  $T_c = 2$  K [1], cristaliza en una red hexagonal tipo  $PrNi_2Al_3$ , ver Figura 4.1, y muestra una transición antiferromagnética a  $T_N = 14.5$  K. En este compuesto la superconductividad y el magnetismo coexisten a escala microscópica. Este sistema sobresale entre todos los superconductores de fermiones pesados (HFS) porque posee la más alta  $T_c$  y una temperatura de transición antiferromagnética relativamente moderada, además de tener el momento magnético más alto en el estado magnético ordenado ( $0.85 \mu_B$ ) [11], donde la coexistencia de un gran momento magnético localizado con la superconductividad recuerda a los superconductores magnéticos convencionales [12]. Se argumenta que la superconductividad y el magnetismo en el compuesto  $UPd_2Al_3$  es promovida por diferentes subsistemas electrónicos de carácter  $f$  [13, 14].

Si en el  $UPd_2Al_3$ , el Pd, es reemplazado por un isoelectrónico como el Ni, un nuevo HFS se encuentra. El  $UNi_2Al_3$  cristaliza, igualmente en una red hexagonal tipo  $PrNi_2Al_3$ , ver Figura 4.1. Este compuesto se vuelve superconductor a la  $T_c = 1$  K y antiferromagnético a  $T_N = 4.5$  K [1, 15]. De una forma similar, la sustitución del Co por el Ni puede ser estudiada y este reemplazo es el tema presentado en este capítulo.

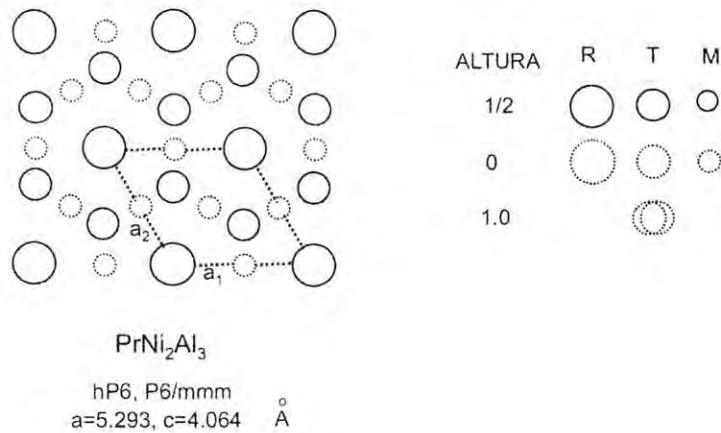


Figura 4.1: Forma de la estructura del  $PrNi_2Al_3$ , los compuestos tratados en este capítulo son isotópicos de esta estructura.

## 4.2. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN

En esta sección describiremos con detalle la manera de realizar la muestra y los medios usados para su caracterización.

### 4.2.1. Preparación

La aleación se realizó utilizando un horno de inducción de RF (ver apéndice A). Para lograr mezclar exitosamente todos los elementos componentes, la fundición se tuvo que llevar a cabo en una atmósfera de argón renovada continuamente. La experiencia obtenida a partir de múltiples intentos fallidos, muestra que donde interviene el uranio, la renovación continua de la atmósfera de argón en la cámara de fundición, es imprescindible. La renovación continua se logra con la ayuda de la válvula de paso suministradora de argón y una fuga controlada, esta última se coloca a la salida, en la válvula de aislamiento del sistema. El gasto se establece abriendo la válvula de entrada de argón hasta estabilizar la atmósfera a una presión de  $8 \times 10^{-2}$  mbars, a continuación se deja fluir el argón a través de la fuga hasta estabilizar a una presión de  $2 \times 10^0$  mbars, siempre con la válvula de suministro abierta. El peso de la muestra lo condiciona la muestra de uranio escogi-

da. Con una muestra de 1.494 g de uranio se necesitan 0.739 g de cobalto y 0.508 g de aluminio. Igual que para las muestras preparadas de  $UFe_x$ , el uranio se refina previamente. Con cuatro fundiciones continuas en el horno con atmósfera renovada [16] se obtiene uranio libre de elementos pesados y solo con rastros de carbón, oxígeno y silicio. El cobalto tienen una pureza de 99.9 y se presenta en trozos pequeños (aproximadamente de 100 mg), el aluminio es de una pureza de 99.999 y es presentado también en fragmentos pequeños ( $\approx 100$  mg). La fundición se inicia con la unión del uranio con el cobalto, ambos materiales se colocan en el crisol de cobre del horno. Se lleva el crisol a la zona de fundición (entre las bobinas), se hace un vacío previo de  $2 \times 10^{-3}$  mbars. El sistema se purga con argón por lo menos tres veces y se establece la atmósfera renovada. Lentamente se aumenta la temperatura del horno, girando el potenciómetro encargado de esta función (ver apéndice A). Conforme la potencia de salida del horno aumenta, la muestra de uranio empieza a iluminarse, indicio del aumento de su temperatura. El cobalto por su parte, como está en partes pequeñas, tarda en hacerlo (acoplar). Siguiendo el proceso llega un momento en que se ilumina el cobalto también. De esta forma al seguir aumentando la potencia de salida del horno, la temperatura de los dos elementos sigue creciendo, hasta llegar a un punto en que las pequeñas masas del cobalto son absorbidas por la gran masa del uranio. A partir de ese momento se sigue aumentando en forma gradual la temperatura hasta observar como el interior de la muestra se licúa. A continuación se empieza a golpear ligeramente la tubería exterior, extensión del crisol, con el fin de girar y mover la muestra, hasta lograr un líquido homogéneo al interior de la muestra ígnea. Al llegar a ese punto, se mantiene las condiciones, de presión y temperatura, por lo menos cinco minutos, después de lo cual, se corta la corriente del horno provocando un enfriamiento rápido de la muestra. El tiempo de enfriamiento es del orden de 15 a 20 segundos, intervalo en el cual pasa de aproximadamente  $1300^{\circ}$  C a  $100^{\circ}$  C. Se abre el horno se coloca el aluminio sobre la muestra recién obtenida y se repite el proceso. La incorporación del aluminio, al resto de la muestra, requiere incrementos de temperatura más pequeños, para evitar la evaporación del aluminio. La muestra obtenida tiene la forma de una gota de color metálico y presenta una superficie tersa. La aleación se pesa para saber si se perdió material en el proceso, el peso obtenido fue de  $2.7405 \pm 0.0005$  g, por lo que se puede decir que no hubo pérdida de masa durante la fundición.

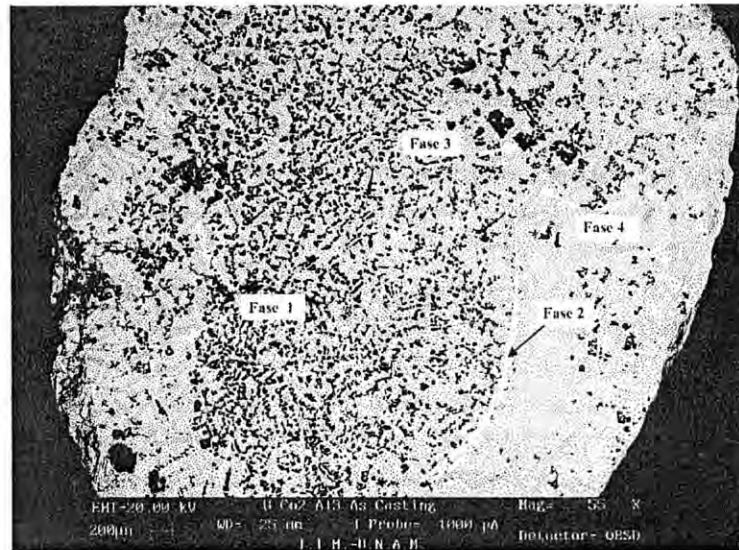


Figura 4.2: La imagen fue tomada por un microscopio de electrónico de barrido, en opción de retrodispersión (QBSD), aquí presentamos las 4 fases componentes de la muestra as-casting.

#### 4.2.2. Caracterización.

Un fragmento de la muestra se prepara para observarla en el microscopio electrónico de barrido (SEM). La imagen obtenida, ver Figura 4.2, muestra cuatro fases diferentes, que identificamos por sus diferentes tonos de grises. Enfocando toda la muestra en opción de microanálisis del SEM, obtenemos los siguientes porcentajes como el promedio general de la muestra, 14.40 % at. de uranio, 35.01 % at. de cobalto y 50.59 % at. de aluminio. Normalizados al uranio obtenemos una proporción de 1, 2.43 y 3.51. El procedimiento seguido para la obtención del compuesto  $UNi_2Al_3$  [1], incluye una etapa, en la cual, se consolida la fase con un recocido a  $1000^{\circ}C$  por 5 días. Siguiendo este lineamiento, optamos por recocer un trozo (0.609 g) de la muestra original, ésta se coloca envuelta en tantalio dentro de un tubo de cuarzo sellado al vacío y se hornea a  $730^{\circ}C$  por 36 h. Se preparan las muestras sin recocido y recocida, para tomarles un difractograma de rayos-x. A las muestras se le talla una superficie y se pule, se coloca en el difractómetro de rayos x, y se corre la muestra. Los espectros obtenidos se presentan en la Figura 4.3. Al hacer la comparación se ve que son completamente diferentes, aparentemente

se perdió la composición.

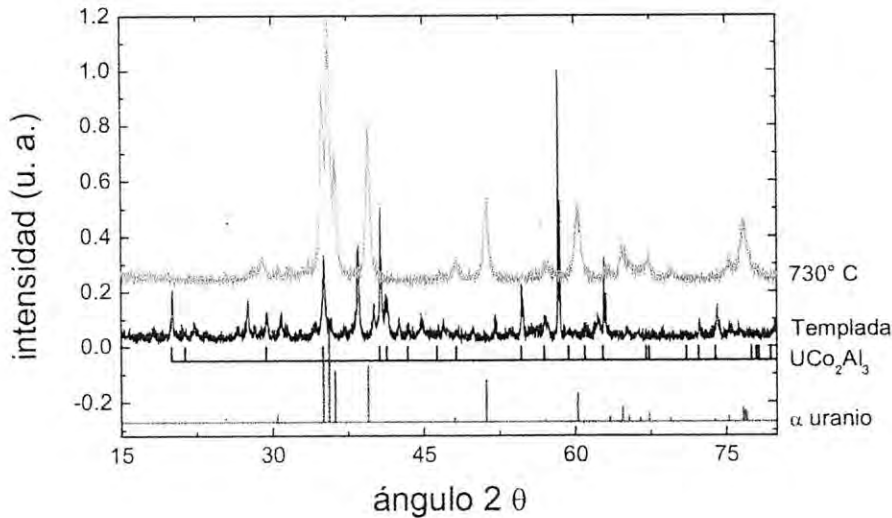


Figura 4.3: Espectros de difracción de rayos X, para la muestra bulto de  $\text{UCo}_2\text{Al}_3$ , templada (superior) y recocida a  $730^\circ\text{C}$

La muestra, recocida a  $730^\circ\text{C}$ , (foto no mostrada) al observarla en la pantalla del microscopio electrónico se ve una muestra con una zona completamente homogénea, dentro de la cual no se notan agujas, solo unas partes negras muy localizadas sobre todo en las orillas. El espécimen se dividió en cuatro zonas (misma fase) para hacer microanálisis, los resultados se presentan en la Tabla 4.1, estos muestran la existencia de zonas en las que no existe cobalto y donde el aluminio está en proporciones pequeñas y medianas, en las zonas negras la proporción de uranio a aluminio es de 5 a 1.

A esta muestra se le mide resistencia contra temperatura, a campo magnético cero, ver Figura 4.4, y se observa en la resistencia, una caída abrupta a cero. Se produce una transición superconductor alrededor de 2.0 K. En esta misma figura se incluyen las medidas de las muestras fuente (sin recocer), la recocida a  $600^\circ\text{C}$  y una obtenida de una muestra policristalina de  $\text{UNi}_2\text{Al}_3$ , utilizada para otros trabajos. En la parte inferior, se presentan las mismas curvas pero normalizadas a 300 K, esto con el fin de comparación. Como la muestra policristalina templada no muestra vestigios de superconductividad,



se paso a sistematizar la fase que se produjo con el recocido de  $730^{\circ}$ , ya que los rayos X, muestran una gran similitud con los compuestos de uranio del capítulo anterior. Para mayor seguridad a la muestra (recocida a  $730^{\circ}C$ ) se le mide su respuesta magnética contra temperatura, y el resultado, confirma el patrón de superconductividad con una histéresis magnética en las trayectorias ZFC y FC, ver Figura 4.5. Al comparar las curvas de magnetización con la literatura [17], los resultados de los rayos X, y la TCSC, pensamos que se trata de la fase  $U_6Co$ , que se encuentra de alguna manera distribuida en la muestra recocida.

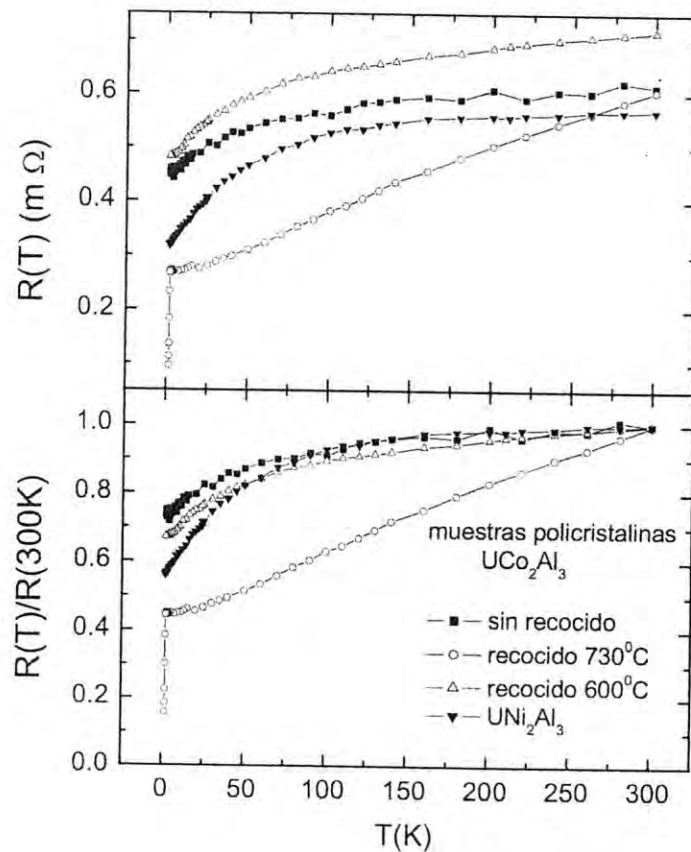


Figura 4.4: Se presenta el comportamiento resistivo de las muestras bulto de  $UCo_2Al_3$ , a dos temperaturas diferentes de recocido y sin recocer. Se incluye una curva de una muestra de  $UNi_2Al_3$ .

El diagrama metalúrgico de fase del ternario  $UCo_2Al_3$  (no mostrado), confirma la presencia de  $U_6Co$  a las temperaturas entre  $705^0$  C y  $790^0$  C. De acuerdo a lo anterior se optó por escoger otro trozo (0.312 g) de la muestra original de  $UCo_2Al_3$  y hacerle tratamiento térmico, a más baja temperatura. Igualmente que en el tratamiento anterior se introduce la muestra, envuelta en lámina de tantalio, dentro de un tubo de cuarzo, el cual se sella al vacío, y se le mantiene a una temperatura de  $600^0$  C por 24 horas. La imagen mostrada por el microscopio electrónico de barrido se presenta en la Figura 4.6, en ésta se logra identificar 4 fases. La composición de las diferentes fases, dadas en porcentaje atómico, se presentan en la Tabla 4.2.

Cuadro 4.1: Porcentajes atómicos para la muestra de  $UCo_2Al_3$  recocida a  $730^0$  C

Fase	U (% atómico)	Co (% atómico)	Al (% atómico)
Fase 1	88.86	1.04	10.1
Fase 2	96.16	1.53	2.31
Fase 3	80.30	0.00	21.44
Fase 4	97.74	0.00	2.26
Fase negra	82.99	0.00	17.01

El promedio general de la muestra sigue siendo, normalizado al valor más bajo, de aproximadamente 1,2,3 o de otra forma  $U_1Co_{1,93}Al_{2,89}$ . La fase 1 es de color blanco y es muy escasa, su proporción normalizada sería  $U_{1,40}Co_{1,18}Al_1$ , que se podría pensar en 1,1,1. la fase 2, la fase mayoritaria color gris claro,  $U_1Co_{1,09}Al_{1,91}$ , es una proporción 1,1,2. La fase 3, la zona negra, no contiene uranio, sería  $Co_1Al_{1,13}$ , es decir con proporción 0,1,1.

La fase 4, representada por las agujas ya es más abundante que la muestra sin recocido, incluso como se muestra en la imagen se alcanza a notar cierta simetría (ángulos de 120) en algunas. Su proporción atómica es  $U_1Co_{1,81}Al_{3,54}$ , que corresponde aproximadamente a 1,2,3 y podemos decir que es la fase buscada.

Consultando el manual de compuestos ternarios [18], en el lugar correspondiente al Aluminium-Cobalt-Uranium, encontramos que: la fase  $UCo_2Al_3$

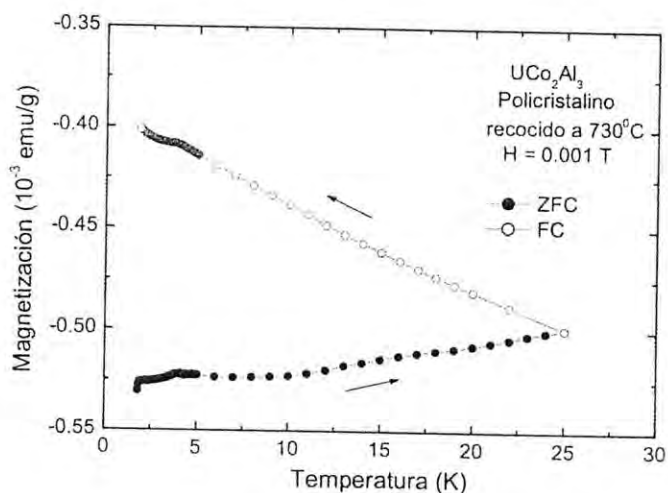


Figura 4.5: Curva de magnetización en los modos ZFC y FC para la muestra recocida a  $730^{\circ}C$

está reportada con símbolo de Pearson hP9 y prototipo  $Fe_2P$ , con parámetros de celda  $a = 6.686 \text{ \AA}$  y  $c = 3.966 \text{ \AA}$ . La fase 2 no encaja en las fases sólidas ternarias reportadas que son  $U_2Co_3Al$  y  $U_2Co_2Al$ , por lo que creemos que podría tratarse de una solución de  $UAl+CoAl$ . En cambio la fase 3 si se menciona, y sería  $CoAl$  con símbolo de Pearson cP2 y prototipo  $CsCl$ , con parámetro de celda  $a = 2.8611 \text{ \AA}$ .

Por último el  $UCo_2Al_3$ , no reportado, que precisamente es la fase buscada

### 4.3. PROPIEDADES DE LA MUESTRA BULTO $UCo_2Al_3$

A la muestra policristalina multifase, recocida a  $600^{\circ}C$ , se le mide la dependencia de su resistividad contra temperatura de 1.8 a 300 K, ver Figura 4.4. En esta misma figura se compara con la muestra sin recocer y la de  $730^{\circ}C$ , y como referencia incluimos una curva de  $UNi_2Al_3$ , para lograr la comparación se presentan las curvas normalizadas.

Las muestras templadas y recocida a  $600^{\circ}C$  y la de  $UNi_2Al_3$  presentan un comportamiento resistivo semejante, excepto a temperaturas menores de 70

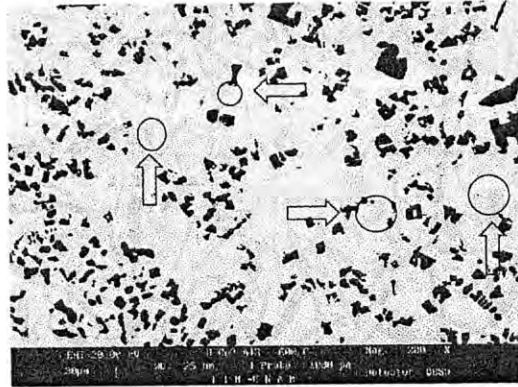


Figura 4.6: Imagen tomada por el SEM en una muestra recocida a  $600^{\circ}C$ , se muestran los cuatro tonos de grises, se enfatiza zonas geométricas

Cuadro 4.2: Porcentajes atómicos presentes en las fases de la figura 4.6

Fase	U (% atómico)	Co (% atómico)	Al (% atómico)
PROMEDIO	17.18	33.11	49.70
Fase 1	39.18	32.89	27.93
Fase 2	24.97	27.36	47.68
Fase 3	0.00	46.96	53.02
Fase 4	15.74	28.53	55.73

K donde se separan las curvas. No se aprecia ninguna semejanza con la curva de la muestra recocida a  $730^{\circ}C$ , confirmándose que no pertenece a la misma familia. En la parte superior se pone las curvas sin normalizar, esto con el fin de apreciar los valores de la resistividad, notándose que el  $UNi_2Al_3$  tiene una resistividad más alta que todas, pero a bajas temperaturas los valores de la resistividad son del orden. También se mide su magnetización contra la temperatura con un campo aplicado de  $H = 0.001 T$ , ver Figura 4.7. El comportamiento que presenta es interesante, a temperaturas altas es ligeramente paramagnética sin dependencia con la temperatura, hasta alrededor de 25 K donde se ordena magnéticamente y se separan las curvas ZFC y FC. Otra

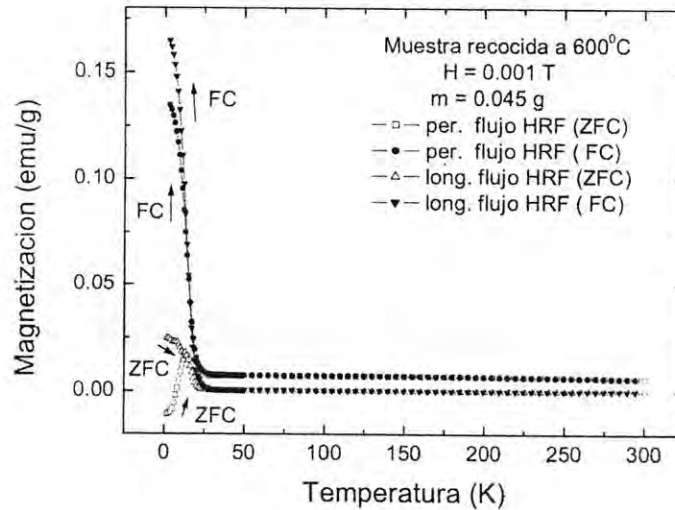


Figura 4.7: Curvas de magnetización para la muestra bulto recocida a 600°C. Nótese la anisotropía, a bajas temperaturas. La referencia es el flujo electromagnético del horno de RF

cosa que se notó es que la forma de la curva a temperaturas debajo de 25 K depende de la forma en como se coloca la muestra dentro del magnetómetro. Para ilustrarlo sobreponemos dos corridas una con el campo en la dirección de una superficie plana (el flujo magnético de las bobinas del horno de RF es paralelo a la superficie) que tiene la muestra y otra con el campo perpendicular a ésta. Este resultado se pone como un algo singular, la muestra es tan sui generis que sería difícil sistematizar una explicación. Excepto que aparentemente el horno de RF (HRF), le comunica cierta alineación a sus muestras.

Otra información que se adiciona es la medición de la evolución del calor específico con la temperatura, en la muestra multifase, la Figura 4.8 ilustra el resultado en forma gráfica, como se observa, hay un salto en el calor específico de la muestra, la región de temperatura donde ocurre se presenta por separado en la gráfica central, en la inferior presentamos la misma zona del recuadro pero en la forma  $C/T$  vs  $T$ . Note que el salto del calor específico se da a una temperatura cercana a la del ordenamiento magnético. Repetimos el mismo comentario anterior, no podemos acreditarlo a alguna fase en

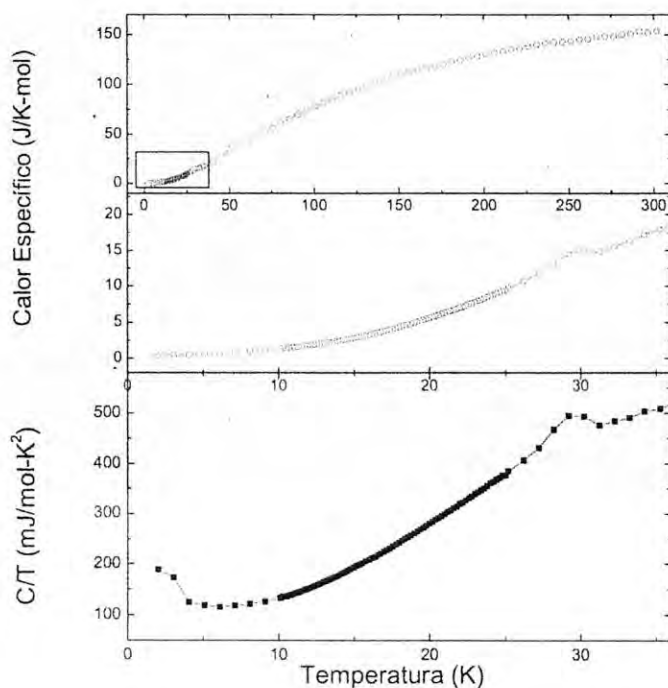


Figura 4.8: Curvas de calor específico, de la muestra bulto recocida a  $600^{\circ}C$ , en la parte media se muestra el recuadro de la figura superior. En la inferior se muestra  $C/T$  vs  $T$

particular, pero si puede servir de referencia para más adelante.

#### 4.4. SELECCIÓN DE LA FASE $UCo_2Al_3$

Con el fin de consolidar mejor la fase se optó por recocer otra muestra a la temperatura de  $530^{\circ}C$  por una semana. La imagen del SEM muestra las mismas fases pero con una mayor concentración de la fase blanca y las agujas presentan una forma más obscura pero con un mayor tamaño. Para aislar las formas estructuradas se fragmenta la muestra y con ayuda del microscopio óptico se separan. La muestra estructurada se presenta inmersa en la fase blanca, ver Figura 4.9. Se muelen los fragmentos y se eligen muestras con una mayoría de lajas estructuradas como las de la figura 4.9, al microscopio



Figura 4.9: Fotografía de un fragmento azul del bulto recocido a  $600^{\circ}C$ , note las formas poliédricas y la fase blanca amorfa

óptico éstas se ven de un color azul metálico.

Un cristal típico se elige para verlo con ayuda del microscopio electrónico de barrido, la imagen se presenta en la Figura 4.10. El detector primero se enfoca a las lajas azules estructuradas y posteriormente a la fase blanca amorfa. El microanálisis presenta los siguientes porcentajes atómicos, lajas: U(16.42 % at), Co(37.17 % at), Al(46.41 % at), es decir  $UCo_2Al_3$ .

Fase blanca: U(36.57 % at), Co(36.47 % at), Al(26.96 % at), en la otra notación  $UCoAl$ , respectivamente. Como se observa en la imagen de la Figura 4.9, existe una gran cantidad de lajas poliédricas de color azul metálico y que poseen la proporción estequiométrica buscada.

#### 4.4.1. Caracterización de la fase $UCo_2Al_3$

Como lo revela el microanálisis, la fase buscada está en las formas geométricas inmersas en el bulto de multifase  $UCo_2Al_3$ . Aislamos y reunimos una buena cantidad de muestras estructuradas. Una muestra típica se presenta en la Figura 4.10, ésta es tomada con un SEM en modo QBSD, en ésta se nota en el cristal una cierta simetría, los vértices forman ángulos de aproximadamente  $120^{\circ}$ , lo que lleva a pensar que probablemente tenga

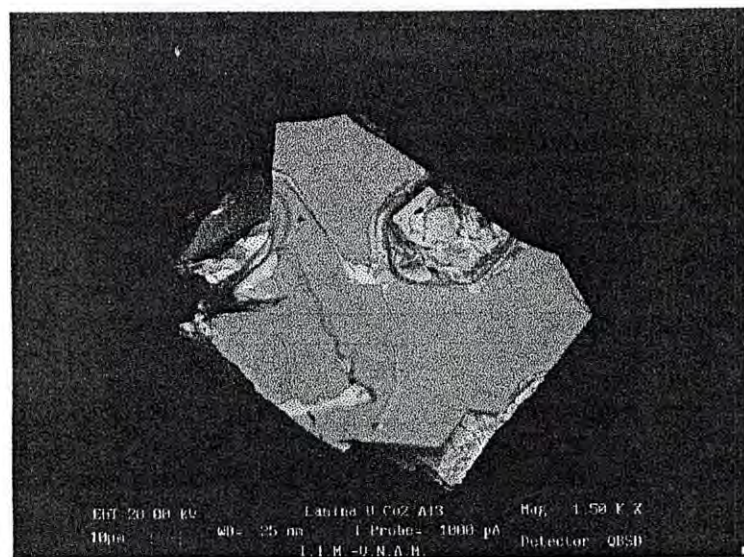


Figura 4.10: Fotografía de una laja estructural de la muestra bulto de  $UCo_2Al_3$ , observe los vértices que se forman

la estructura hexagonal esperada, el inconveniente es que el tamaño de los cristales son aproximadamente de  $100 \mu m$  de lado con espesores 10 veces menores.

Seleccionamos una serie de muestras con las lajas más grandes y limpias posibles (no se puede evitar la fase blanca que en forma de grumos se acumulan en las superficies, ver Figura 4.10), se analiza la estructura utilizando rayos X en un difractómetro de tres ejes, los resultados, ver Figuras 4.11 y 4.12, confirman que se trata de un cristal perteneciente a un sistema hexagonal, con parámetros de celda  $a = 5.1252(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.1667 \text{ \AA}$ , con 57 reflexiones indexadas y  $U = 94.786(7) \text{ \AA}^3$  y un grupo probable:  $P6/mmm$ . En la foto de la Figura 4.11 se muestra el espectro de rotación, en la Figura 4.12, se muestra la indexación de las caras del cristal.

Del material recocido a  $530^0 \text{ C}$  o  $600^0 \text{ C}$  se muelen algunos fragmentos y con la ayuda del microscopio óptico se seleccionan muestras que contengan en su mayoría cristales azules, y un mínimo de fase blanca, parecidos a la muestra de la figura 4.9. Reunimos cantidad suficiente como para realizar un





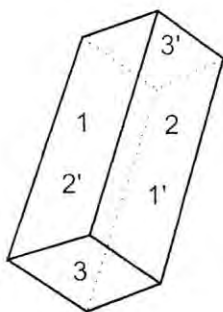
Figura 4.11: Fotografía del espectro de rotación de rayos X, de un cristal de  $UCo_2Al_3$ .

espectro de difracción de rayos x. El espectro de difracción se presenta en la Figura 4.13, en ésta se incluye el patrón de difracción de rayos x, para polvos del  $UCo_2Al_3$ . Este es calculado a partir de los datos cristalográficos y la ecuación para cristales hexagonales [19]

$$\text{sen}^2 2\theta = A(h^2 + hk + k^2) + Cl^2 \quad (4.1)$$

donde  $A = \frac{\lambda^2}{3a^2}$  y  $C = \frac{\lambda^2}{4c^2}$ , con  $a = 5,1252 \text{ \AA}$  y  $c = 4,1667 \text{ \AA}$ .

También se incluye el patrón PDF-19-0007 perteneciente al  $UCoAl$ . A fin de completar las fases que se cree existen, incluimos también el espectro de difracción de rayos x, para polvos de  $CoAl$ . Como no tenemos el PDF de este material, optamos también por calcularlo, y siendo un material con simetría cúbica, utilizamos la expresión adecuada para ésta con  $a = 2,8611 \text{ \AA}$  [19]. Los picos más representativos del espectro son coincidentes con las principales líneas del  $UCo_2Al_3$  y los del  $UCoAl$ . Si bien, como se ve, de los dos espectros existen líneas muy cercanas, coincidiendo con picos más ensanchados. El  $CoAl$  también coincide con algunos picos solitarios.



<i>Cara</i>	<i>Orientación</i>	<i>Indexación</i>	<i>Distancia al centro del cristal (mm)</i>
1	Delante / izquierda	2 -1 0	0.025
1'	Atrás / derecha	-2 1 0	0.025
2	Delante / derecha	0 0 1	0.05
2'	Atrás / izquierda	0 0 -1	0.05
3	Abajo	1 1 2	0.06
3'	Arriba	-1 -1 -2	0.06

Figura 4.12: Diagrama del cristal del cristal de  $UCO_2Al_3$  junto con los valores de la indexación

La conclusión es: pequeños cristales prismáticos de  $UCO_2Al_3$  crecen en la muestra del material preparado. Si bien éste es acompañado con otras aleaciones, estas otras no encuentran las condiciones adecuadas para formar cristales.

Hasta el momento el  $UCO_2Al_3$ , no ha sido reportado en la literatura.

## 4.5. TRANSPORTE EN EL CRISTAL $UCO_2Al_3$

Pequeños fragmentos del material recocido a  $530^{\circ}C$  o  $600^{\circ}C$  son molidos, con el fin de separar los cristales de la matriz en donde se encuentran

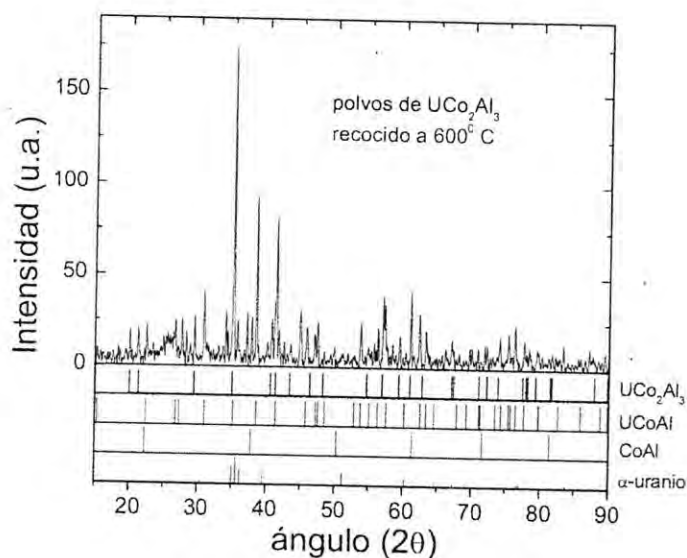


Figura 4.13: Espectro de rayos X, de multiples muestras cristalinas con la fase  $UCo_2Al_3$ , se anexan los espectros del  $UCo_2Al_3$ ,  $UCoAl$ ,  $CoAl$  y  $\alpha$ -uranio.

inmersos. Seleccionamos los más grandes y limpios posibles, ver Figuras 4.9 y 4.10. Los tamaños típicos son del orden de  $200 \mu m$  por  $100 \mu m$  y de un espesor de  $50 \mu m$ .

Se hizo un diseño de una prensa pequeña la cual, utilizando los cristales como hoja, guillotinan sin romper los cuatro alambres de Au de  $10 \mu m$  de sección. Esta prensa se pega al portamuestra del criostato y se introduce a la zona de medición del sistema. El sistema es un modelo comercial de Quantum Design conocido como PPMS. Este sistema como sus siglas en ingles lo definen (Physical Property Measurement System) está diseñado para realizar medidas de propiedades físicas a temperaturas tan bajas como  $1.8 K$  y tan altas como  $400 K$ . Una de las técnicas que tiene incorporado es la medición de resistencia contra temperatura. Además cuenta con opción de un campo magnético de hasta un Tesla.

Se realizaron, en los cristales de  $UCo_2Al_3$ , mediciones de resistencia contra temperatura a diferentes campos magnéticos  $H = 0.000, 0.001, 0.010, 0.050, 0.100, 0.500, y 1.000$  Teslas, utilizando el método AC de cuatro pun-

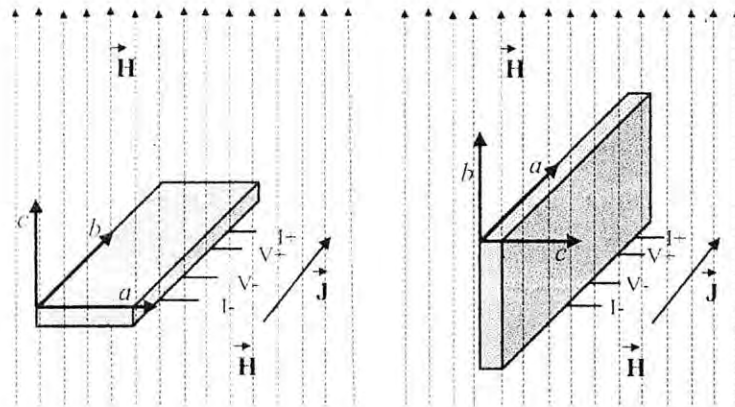


Figura 4.14: Posición del cristal con respecto a los alambres de Au y el campo magnético

tas, con una corriente máxima de  $500 \mu A$  y  $100 \mu W$  de potencia máxima. Las mediciones se realizaron para un arreglo de cuatro puntas en una sesión continua, es decir, se terminaba una medición para un campo, se llevaba el campo a cero y se calentaba a  $300 K$ , se cambiaba el campo y se iniciaba la secuencia de medida y así sucesivamente. Las condiciones de campo y corriente fueron divididas en dos grupos. Una se realizó con el campo magnético en la dirección  $c$  y con la corriente en el plano  $a, b$ . La otra serie se realizó con el campo en la dirección perpendicular a la corriente en el plano  $a, c$ , ver Figura 4.14.

#### 4.5.1. Resultados

La presentación de los resultados se hace en forma gráfica. Iniciamos con la presentación de las curvas de la resistividad en función de la temperatura, éstas realizadas a campo magnético cero. En la Figura 4.15, se muestran la respuesta de la resistividad para los dos planos de medición, en la parte superior se colocaron las curvas tal cual se midieron, en la inferior se presentan normalizadas al valor de la resistencia a  $300 K$ , esto con el fin de comparar su forma. En ninguna de las direcciones se observa superconductividad, es decir resistencia cero, por lo menos hasta el límite inferior de temperatura del aparato ( $1.8 K$ ). Lo relevante de las curvas, es la forma tan diferente que presentan ambas. En forma inmediata, se nota una anisotropía como

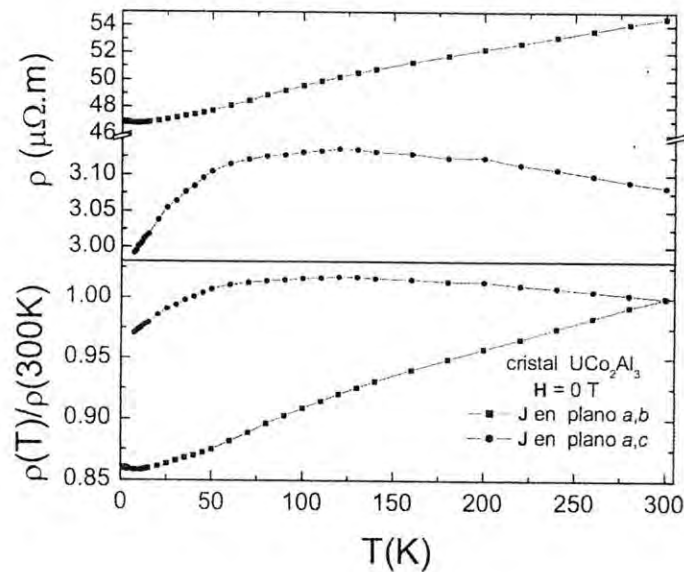


Figura 4.15: Curvas de  $\rho$  vs  $T$ , a campo cero, para diferentes orientaciones cristalinas. En la parte superior en forma natural y en la inferior normalizadas a  $\rho(300\text{ K})$

resultado de la aplicación de potenciales eléctricos en el cristal, en diferentes direcciones. En la gráfica superior de la Figura 4.15, se puede ver que las curvas, con  $J$  sobre el plano  $a, c$  tiene una resistividad 10 veces más pequeña, que las de  $J$  sobre el plano  $a, b$ . Por la forma de las curvas normalizadas uno pensaría lo contrario, ya que la curva con pendiente positiva entre 100 y 300 K, es un comportamiento más común en los metales, y debería ser menos resistiva, que la otra, que tiene la pendiente negativa, más apropiada de un semiconductor.

Para examinar la influencia de un campo magnético externo sobre el cristal, se le aplicó un campo al medir la resistividad eléctrica contra la temperatura. Igualmente que en el caso anterior se presentan los resultados de las curvas de  $\rho$  vs  $T$ , influenciadas por campos. Estas se presentan en las Figuras 4.16, 4.17, 4.18 y 4.19.

En la Figura 4.16, vemos como las curvas  $\rho$  vs  $T$  se comportan a diferentes campos magnéticos, en todo el intervalo de temperatura medido. De la figura

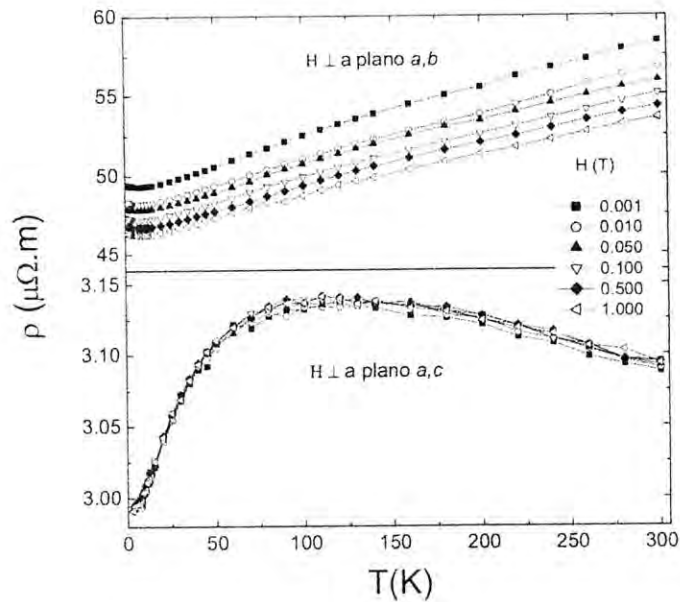


Figura 4.16: Curvas de  $\rho(T)$  con corriente en diferente direcci3n cristalina, para campos magn3ticos transversales a  $J$

podemos decir, que el campo magn3tico aplicado en la direcci3n  $c$  del cristal y con una corriente circulando sobre el plano  $a, b$ , disminuye la resistividad el3ctrica de el cristal, a todas las temperaturas, en forma integral, es decir la forma de la curva no cambia en forma substancial.

En la parte inferior de la misma figura, mostramos el comportamiento de las curvas  $\rho$  vs  $T$  pero con el cristal asentado en forma diferente, con el campo en la direcci3n del plano  $a, b$ , ver Figura 4.14, en esta serie de curvas observamos que la resistencia no se ve afectada por el campo magn3tico. Las curvas conservan su misma forma y no se ve un ordenamiento de las curvas, se puede decir que hay un ensanchamiento a temperaturas mayores que 70 K, pero no hay ordenamiento.

Para observar el comportamiento a bajas temperatura con m3s detalle se presentan en la Figura 4.17, las mismas curvas pero en el intervalo de temperaturas de 1.8 a 70 K, la forma de las curvas no cambia con el acercamiento, pero si se confirma el ordenamiento de las curvas con  $H$  en direcci3n  $c$  y se

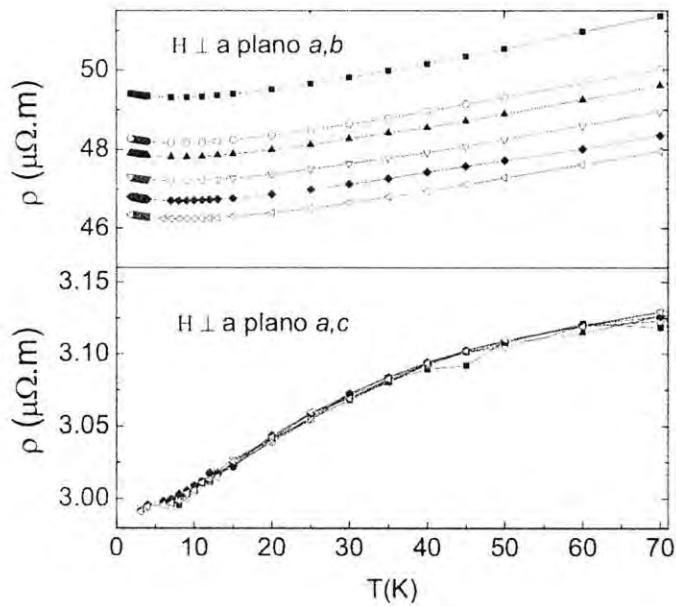


Figura 4.17: Curvas de  $\rho(T)$  con corriente en diferente direcci3n cristalina, para campos magn3ticos transversales a  $J$ , en el intervalo de 0 a 70 K.

puede notar un notoria separaci3n por efecto del campo aplicado, a mayor campo menor resistencia, la presentaci3n de las curvas son tal como se midieron sin una necesidad de normalizar para comparar, tambi3n se nota la existencia de un m3nimo en las curvas, entre 6 y 10 K.

Con el fin de visualizar con detalle el m3nimo presentado por estas curvas, se presentan las curvas en la regi3n entre 2 y 20 K, esto en la Figura 4.18. El m3nimo es notorio lo que hace pensar la existencia de un efecto Kondo en esa direcci3n cristalina.

Las curvas presentadas en la parte inferior de la figura 4.17, no cambian de forma, siguen sin ser afectadas por el campo magn3tico, en la parte final de ellas despu3s de 4 K, se pudiera pensar como si la resistencia se quisiera desplomar a cero, pero solo es una apreciaci3n, en la Figura 4.19 dentro del intervalo de 2 a 35 K, estas hacen m3s evidente que el campo magn3tico no afecta a estas curvas, permanecen casi id3nticas y es importante notar que no existe ninguna tendencia a perder la ca3da a cero, por lo que ser3a interesante

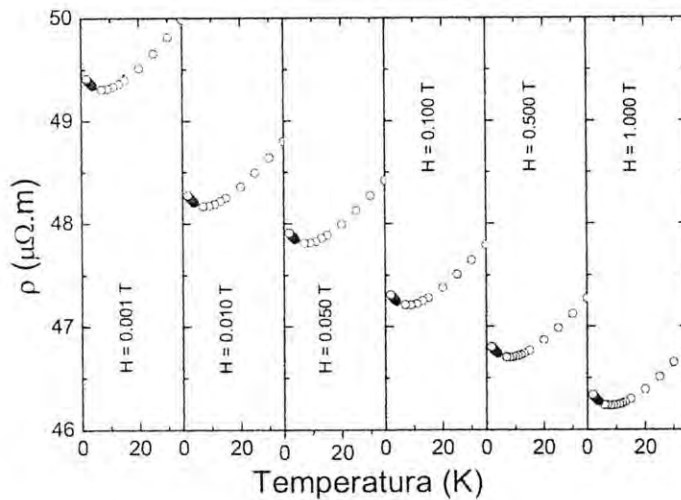


Figura 4.18: detalle por separado del mínimo de las curvas de resistividad, para los diferentes campos

hacer corridas a más bajas temperaturas.

## 4.6. MAGNETISMO EN EL CRISTAL $UCo_2Al_3$

Las medidas magnéticas se realizaron en un magnetómetro apoyado por un SQUID (ver apéndice B), de la marca Quantum Design. La gran resolución magnética del aparato ( $10^{-9}$  emu), junto con su gran estabilidad y precisión en la temperatura ( $10^{-2}$  K) hace este equipo el adecuado para la medición de nuestros cristales. El cristal seleccionado se fija en el popote de medición, con el plano  $a, b$  en la dirección del flujo para unas mediciones, en las otras se coloca el plano  $a, b$  en la dirección perpendicular al flujo. Las mediciones se hicieron con la opción de mayor resolución, denominada RSO. Todas las mediciones se realizaron a bajos campos magnéticos ( $<0.010$  T). En las dos posiciones se realizaron mediciones en los modos de medición ZFC y FC, dentro del intervalo de temperaturas entre 1.80 a 300 K.



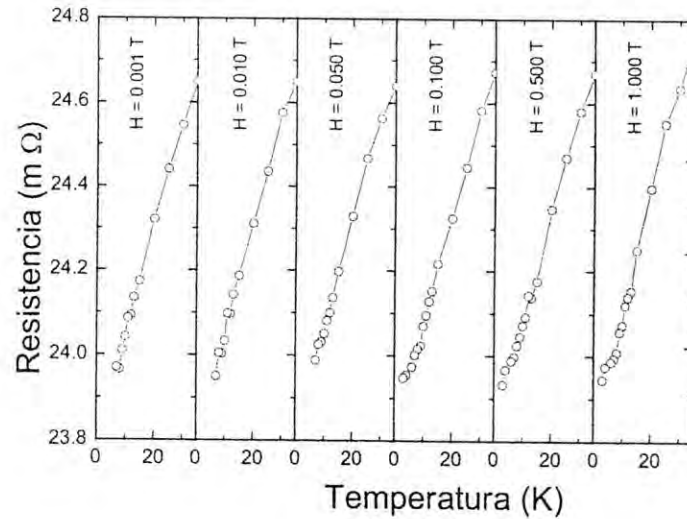


Figura 4.19: detalle por separado de las curvas de resistividad, para los diferentes campos paralelos a  $a, b$

#### 4.6.1. Resultados Magnéticos

Los medidas realizadas en el magnetómetro para las dos direcciones estudiadas se presentan en la figura 4.20. Lo notorio es la asimetría mostrada por los resultados, muy parecida a la mostrada por el  $UPd_2Al_3$ , en las curvas de la parte inferior de la figura, se alcanza a notar un máximo con una temperatura alrededor de 12 K. En la otra dirección con el campo perpendicular al plano  $a, b$  no se alcanza a definir ningún ordenamiento.

La temperatura del máximo del  $UCo_2Al_3$  lo ubica entre los dos familiares cercanos como son el  $UPd_2Al_3$  con máximo en 14.2 K y el  $UNi_2Al_3$  con 4.6 K, donde los radios iónicos de estos compuestos son con Pd (1.37 Å), con Co (1.25 Å) y con Ni (1.24 Å), esta correlación, pudiera ser algo significativo para el análisis.

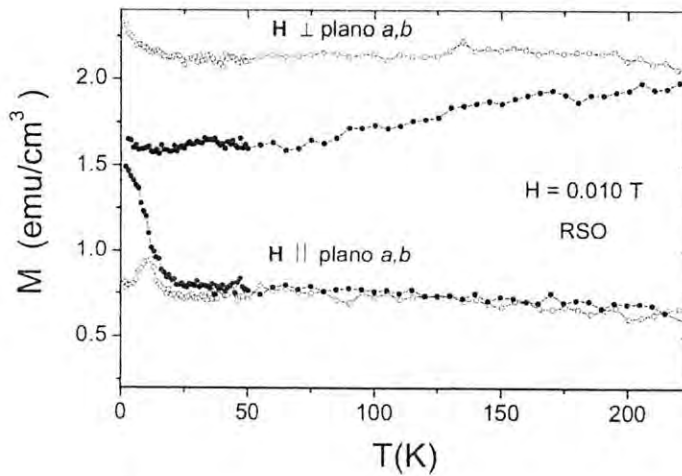


Figura 4.20: Las curvas de  $M$  vs  $T$  para el cristal, en los modos ZFC y FC, para  $H$  paralelo al plano  $a, b$  parte superior y perpendicular al plano  $a, b$  en la inferior

## 4.7. MAGNETORESISTENCIA EN EL CRISTAL $UCo_2Al_3$

A partir de las series de curvas presentadas en la sección anterior y de lo interesante de sus resultados, se hace necesario algún criterio que pueda determinar cómo serían las dispersiones de los portadores del metal ante la acción del campo magnético. Una manera de tratar de obtener respuestas es analizar la magnetoresistencia normalizada (MR), o la dependencia de la resistencia ante la presencia de un campo magnético, ya que suele ser una herramienta poderosa para sondear las propiedades de transporte en los metales.

### 4.7.1. Resultados de Magnetoresistencia

Los resultados los presentamos en las dos series de curvas de MR vs  $T$ , dentro de la Figura 4.21 estas para los diferentes campos magnéticos, y en la Figura 4.22, se colocaron MR vs  $H$  para algunas temperaturas. también en las dos direcciones cristalinas.

En la Figura 4.21, cada una de las curvas se realizó a un campo diferente, en la parte superior están las curvas con la dirección de H paralelo al plano  $a, b$ , Todas las curvas se encuentran en una franja de magnetoresistencia positiva con un ancho de  $.05 \text{ m}\Omega$  y no se manifiesta un

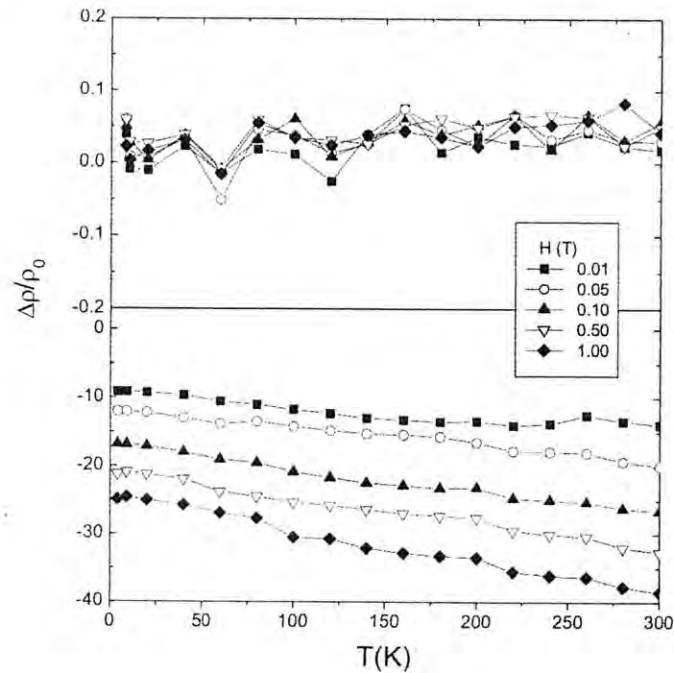


Figura 4.21: Comportamiento de la Magnetoresistencia en función de la temperatura, y para diferentes campos

ordenamiento, se puede pensar que la MR es constante para todo campo y temperatura aplicado, en cambio estando H en dirección  $c$ , la magnetoresistencia es negativa y crece negativamente lineal con la temperatura, el campo magnético la hace más negativa pero no cambia su forma lineal. En la Figura 4.22, con H paralelo al plano  $a, b$ , la MR es positiva para todas las temperaturas y para campos de  $0.100 \text{ T}$  en adelante se vuelve constante. Cuando H está en la dirección  $c$ , la MR es negativa y lineal con pendiente negativa, a partir de  $0.100 \text{ T}$  existe un cambio en la pendiente, ésta disminu-

uye. La MR ordena con la temperatura, a mayor temperatura más negativa se vuelve la MR.

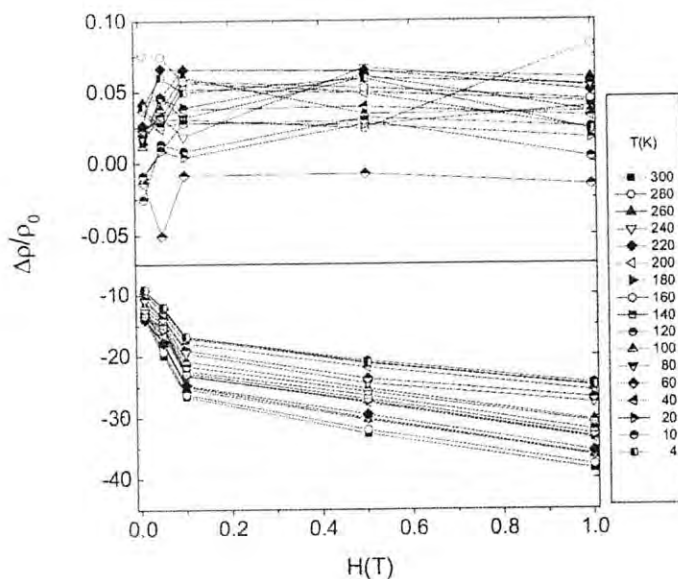


Figura 4.22: Comportamiento de la Magnetoresistencia en función del campo magnético, y para diferentes temperaturas

## 4.8. ANÁLISIS Y CONCLUSIONES

Se ha caracterizado la estructura cristalina y propiedades físicas elementales del nuevo compuesto  $UCo_2Al_3$ . Este muestra una estructura cristalina hexagonal, con una simetría  $P6/mmm$  y sus parámetros de celda son:  $a = 5.1252 \text{ \AA}$  y  $c = 4.1667 \text{ \AA}$ . Es isoestructural a los compuestos  $UNi_2Al_3$ ,  $UPd_2Al_3$ ,  $UPd_2Ga_3$ ,  $CePd_2Ga_3$ ,  $CeNi_2Al_3$ , y algunos otros con composición 1,2,3 con base uranio o cerio, ver Tabla 4.3.

Es un compuesto no superconductor (por lo menos arriba de 1.8 K) con inusual anisotropía en las propiedades de transporte y magnéticas

Cuando la corriente  $J$  está sobre un plano lateral, observamos:

- La resistividad es alta y presenta una curva característica de algunos fermiones pesados, en particular su familia isotópica.
- Su magneto resistencia ( $H$  paralelo al plano  $a, b$ ) es casi cero para toda temperatura y campo.
- Un campo magnético aplicado paralelo al plano  $a, b$ , perpendicular a  $J$ , produce curvas de magnetización que recuerdan las reportadas para compuestos con comportamiento de vidrio de espín (spin-glass) [20].

Una explicación cualitativa, que podría englobar los resultados anteriores sería:

Los electrones itinerantes ( $5f$ ) formarían parte de orbitales hibridizados virtuales (sobre el plano  $a, b$ ), que los ligarían momentáneamente a los iones atómicos, que se manifestaría como un efecto de masa adicional. Estos electrones pesados no localizados no son afectados por los campos magnéticos, a lo más les produciría un incipiente paramagnetismo de Pauli.

Los que se ven afectados, por los campos externos, son los iones magnéticos de uranio, que en estas estructuras hexagonales forman planos sobrepuestos en alineaciones opuestas (AFM) y que no logran ordenarlos los campos, debido a la influencia de los iones magnéticos de Co. Los cuales creemos son los causantes de la fase spin glass, al romper el ordenamiento antiferromagnético de largo alcance característicos de estos compuestos, ver tabla 4.3, y que no logran producir el Ni y el Pd.

En la dirección de  $J$  sobre el plano  $a, b$  y campos perpendiculares a él, observamos:

- la resistividad es más alta que para los electrones en la otra dirección, aun cuando su comportamiento resistivo es mas parecido al de los metales.
- Su magneto-resistencia es negativa y aumenta negativamente conforme aumenta la intensidad del campo, pero no cambia la forma de su curva característica, a toda temperatura.
- Existe a bajas temperaturas un mínimo en la resistividad, que encaja bastante bien con un comportamiento Kondo, pero los campos magnéticos no cambian su mínimo ni deforma su dependencia logarítmica.

Siguiendo la misma línea de pensamiento, diríamos que en esta dirección de  $J$ , no hay hibridización, que produzca un aumento en las masas, al contrario, los electrones transitan más libremente entre iones magnéticos que al ser afectados por un campo se orientan en direcciones que aumentan el tránsito electrónico, es decir disminuyen su resistencia al movimiento. En esta dirección los átomos magnéticos del Cobalto, retienen los electrones para apantallar su magnetismo, impidiendo también en esta dirección el ordenamiento magnético.

Cuadro 4.3: Datos Cristalográficos y parametros de transporte y magnéticos de algunos compuestos con fórmula química  $RT_2M_3$ ;  $R=Ce$  o  $U$ ,  $T=Ni$  o  $Pd$ , y  $M=Al$  o  $Ga$ .

Compuesto	$T_c$ (K)	$T_N$ (K)	$a$ (Å)	$c$ (Å)	Volumen (Å <sup>3</sup> )
$UNi_2Al_3^a$	~1.0	~4.6	5.207	4.018	94.31
$UPd_2Al_3^b$	~2.0	~14.4	5.365	4.186	104.31
$CeNi_2Al_3^c$	NR	NR	5.309	4.045	98.70
$CePd_2Al_3^d$	NR	2.7	5.467	4.214	109.10
$UNi_2Ga_3^e$	NR	9.6	5.168	4.028	93.13
$UPd_2Ga_3^f$	NR	13.4	5.301	8.511	207.17
$UCo_2Al_3^g$	NR	NR	5.125	4.167	94.79

<sup>a</sup> Referencias [1,15]; <sup>b</sup> Referencia [2]; <sup>c</sup> Referencia [21]; <sup>d</sup> Referencia [22]  
<sup>e</sup> Referencia [23]; <sup>f</sup> Referencia [24]; <sup>g</sup> Presente trabajo. NR (No Reportado)

En conclusión diremos que la simetría de los orbitales  $3d$  del cobalto, juegan un papel importante en este compuesto, aunado a la dualidad itinerante localizado de los electrones  $5f$  del uranio y creemos es el responsable al formar una hibridización en una dirección que deja el costado libre magnéticamente para aglutinar electrones, en un efecto Kondo que de no existir podría aumentar la densidad electrónica en el nivel de Fermi y tal vez producir una superconductividad.



# Bibliografía

- [1] C. Geibel, S Thies et al. Z. Phys. B 83 (1991) 305
- [2] C. Geibel, C. Schank, et al., Z -Phys. B 87 (1991) 1
- [3] R. H. Heffner and M. R. Norman, Comm. Cond. Matter Phys. 17 (1996) 361
- [4] F. Steglich, J. Aarts et al., Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 1892
- [5] H.R. Ott, H. Rudigier et al., Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 1595
- [6] G. R. Stewart, Z. Fisk et al., Phys. Rev. Lett. 52 679 (1984)
- [7] T. T. M. Palstra, A. A. Menovsky et al, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 2727.
- [8] R. H. Heffner, J. L. Smith, et al Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 2816.
- [9] E. A. Knetsch, Ph. D. Thesis, Leiden University 1993.
- [10] G. Aeppli, A. Goldman, et al. Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 808
- [11] A. Krimmel, P. Fischer, et al. Z. Phys. B 86 (1992) 161.
- [12] Superconductivity in Ternary Compounds I ed. por O. Fisher and M. B. Maple (Springer, Berlin 1982)
- [13] R. Gaspary, P. Hellmann, et al Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 2146.
- [14] R. Feyerherm, A. Amato, Phys. Rev. Lett. 73 (1994) 1849.
- [15] A. Schroder, J. G. Lussier, Phys. Rev. Lett 72 (1994) 136
- [16] T. Shikama, A. Ochiai, K. Susuki, in Proc. 4th Int. Symp on Advances Nuclear Energy Research, 1992, p.173.



- [17] L.E. DeLong, J.G. Huber et al, *Phys. Rev. Lett.* 51 (1983). 312
- [18] Handbook of Ternary Compounds, Aluminium-Cobalt-Uranium, pag 279, página emitida por Marius Hubert-Protopopescu and Hildegard Hubert.
- [19] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, 2 edition 1978.
- [20] C.A.M. Mulder, A.J. van Duynveldt and J.A. Mydosh, *Phys. Rev. B* 23, 1384 (1981).
- [21] R.J. Cava, A.P. Ramirez, H. Takagi, J.J. Krajewsky and W.F. Peck Jr, *J. Magn. Magn. Mater.* 128, 124 (1993).
- [22] H. Kitazawa, C. Schank, S. Thies, B. Seidel, C. Geibel and F. Steiglich, *J. Phys. Soc. Jpn.* 61, 1461 (1992).
- [23] S. Süllo, Ph.D. Thesis (Rijksuniversiteit te Leiden, 1996).
- [24] S. Süllo, B. Ludoph, B. Becker, G.J. Nieuwenhuys, A.A. Menovsky and J.A. Mydosh, S.A.M. Mentik and T. E. Mason, *Phys. Rev. B*, 52, 12784 (1995).

## Apéndice A

# HORNO DE INDUCCIÓN POR RADIOFRECUENCIA

Un horno de fundición de RadioFrecuencia (RF) reúne las condiciones más adecuadas para preparar materiales de alta pureza [1] y lo hace en base de las siguientes características :

1. La fundición se logra por medio de un campo de RF
2. La temperatura de los procesos no está limitada y puede alcanzar temperaturas de 3000<sup>o</sup> C o más.
3. No hay contacto entre el fundido y el material del crisol, debido a que el material fundido se confina dentro de una cáscara sólida del mismo material. Esto proporciona al proceso, una alta pureza que en muchos casos se mejora debido a que a temperaturas altas las impurezas volátiles se evaporan.
4. El proceso puede ser realizado en vacío o en atmósfera gaseosa ya sea con aire, oxígeno, hidrógeno o gases inertes.
5. El proceso permite que la fusión o cristalización se realice en forma continua o periódica.

La teoría de calentamiento de materiales por campos electromagnéticos de RF ya ha discutido por otros autores [2, 3] y de estos únicamente usaremos las conclusiones teóricas que nos permitan entender las peculiaridades del calentamiento por RF.

La eficiencia del calentamiento depende del carácter de la absorción de la energía y está determinada por propiedades eléctricas y magnéticas del material además por la frecuencia de los campos electromagnéticos. Las Ecuaciones de Maxwell son usadas para obtener las ecuaciones que conectan la intensidad de los campos eléctricos y magnéticos dentro de los materiales con la conductividad eléctrica y permeabilidad magnética del material.

Considerando como el caso más simple, el de una onda electromagnética interactuando con un cuerpo plano semilimitado como se muestra en la Figura A.1 y despreciando la corriente de polarización en comparación con la de conducción, obtenemos la forma en que disminuye la amplitud de los campos eléctricos y magnéticos a través de las ecuaciones.

$$E_{amp} = \frac{2H_0}{gD} e^{-Z/D} \quad y \quad H_{amp} = H_0 e^{-Z/D} \quad (A.1)$$

donde

$H_0$  es la amplitud del campo magnético en la superficie del cuerpo.

$Z$  es la distancia medida desde la superficie al interior

$g$  es la conductividad eléctrica específica del material

$D$  es la profundidad a la cual  $H_{amp}$  disminuye  $e$ -veces y se llama la profundidad de penetración y es igual a

$$D = 5 \cdot 03 \cdot 10^3 \frac{r}{mf} \quad (A.2)$$

$r$  es la resistividad eléctrica específica

$m$  es la permeabilidad magnética

$f$  es la frecuencia del campo electromagnético.

De las ecuaciones anteriores se deduce que el flujo de la energía activa en el cuerpo a una profundidad  $Z$  es

$$S_a = \frac{H_0^2}{2gD} e^{-2Z/D} \quad (A.3)$$

para  $Z = 0$  y  $Z = D$  se tiene que

$$S_{0a} - S_{Da} = 0 \cdot 864 \frac{H_0^2}{2gD} = 0 \cdot 864 S_{0a} \quad (A.4)$$

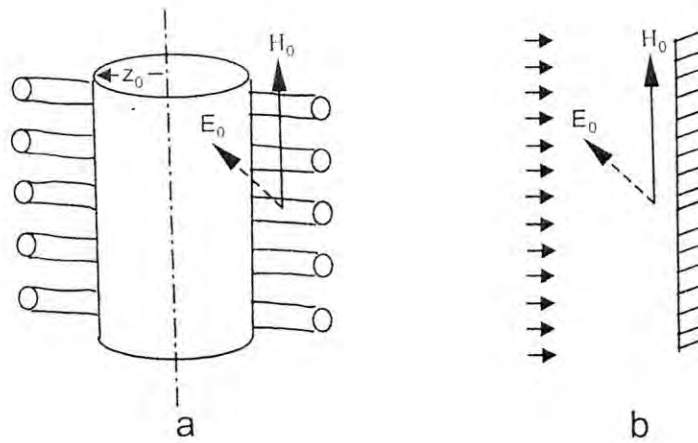


Figura A.1: (a) Forma de interacción de una onda electromagnética cilíndrica con un cilindro infinito (b) Interacción de una onda electromagnética plana, con un cuerpo plano infinito.

Ecuación que da la energía absorbida en una capa de material de espesor igual a  $D$ , este resultado muestra que la energía del campo de RF es casi totalmente absorbida en una capa de espesor  $D$ .

La Figura A.2(a) muestra el comportamiento de la resistividad con la temperatura de un metal (acero) y la Figura A.3 muestra para una familia de curvas, la manera como se comporta el  $\log(D)$  como función de  $\log(r)$  a varias frecuencias de campos de RF. De estas dos figuras se puede concluir que el intervalo de substancias que pueden ser fundidas por el método de inducción se restringe a substancias con resistencia específica no más alta que 10 W cm, de otra forma las frecuencias excederían los límites técnicos razonables. De acuerdo al análisis de las Figuras A.2(a) y (b) el proceso de fundición en los metales, utilizando un horno de inducción de RF, se explica de la forma siguiente: como en el estado sólido la resistencia es pequeña la energía del campo de RF empieza a calentar el metal de afuera hacia adentro, ver figura A.2(b), conforme aumenta la temperatura la resistencia aumenta, ver figura A.2(a) haciendo que se absorba menos energía exterior y más el interior y cuando el interior está más caliente el exterior se empieza a calentar y así hasta que el metal se funde completamente, quedando envuelto al final en una cáscara sólida del mismo material, que se forma con la ayuda del

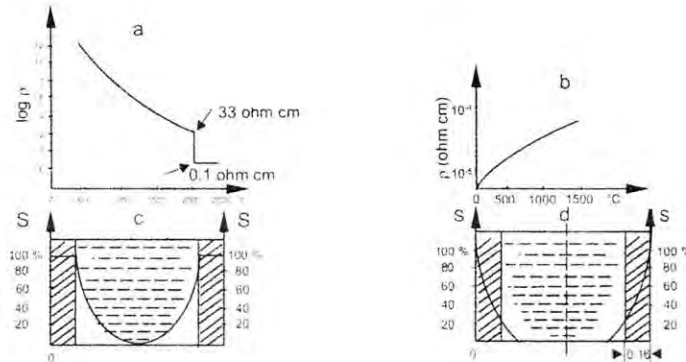


Figura A.2: La resistividad eléctrica específica contra la temperatura y la distribución radial (S) del campo de RF, absorbida por un cilindro de dos capas, una exterior sólida y la interior líquida de acuerdo a una composición dada. (a) Óxido de aluminio, (b) acero, (c) distribución radial para las dos capas en óxido de aluminio, (d) igual pero en acero.

enfriamiento que le produce el contacto con el crisol frío.

El horno de inducción RF con el cual se prepararon las muestras de esta tesis, tiene las siguientes características:

- Potencia de salida 30 kW
- Frecuencia de RF 315 kHz

## A.1. COMPONENTES ELÉCTRICAS

En forma gruesa un horno de inducción por RF, se conforma con las siguientes componentes: Un transformador de alta tensión, un módulo de rectificación a base de diodos, que proporciona el abastecimiento de voltaje DC, a otra componente que es la válvula osciladora cuya corriente de reja se controla con la ayuda de un potenciómetro de 10 vueltas que libera la potencia a la bobina en forma continua.

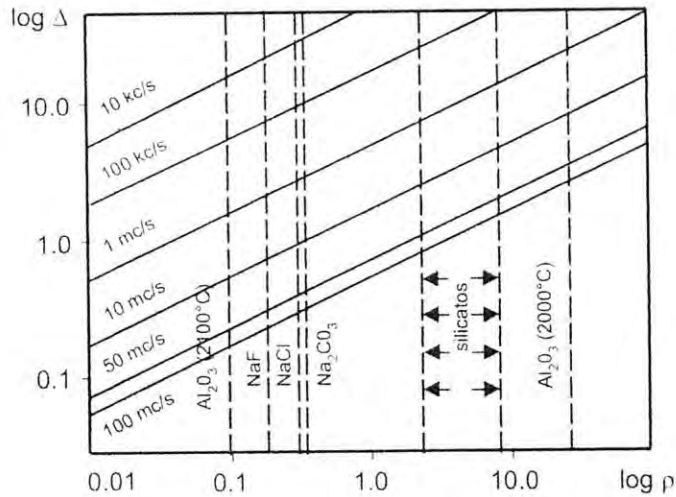


Figura A.3: Se muestra una familia de curvas de  $\log \Delta = f(\log \rho)$  para diferentes frecuencias de campo electromagnético

El equipo cuenta con un gran número de sistemas de seguridad para proteger el equipo en particular la válvula osciladora.

## A.2. OBTENCIÓN DE UNA ALEACIÓN

Aquí mencionaremos como se trabajó el horno de RF del Laboratorio, para producir aleaciones metálicas

### A.2.1. Rutina típica

Las componentes a mezclar previamente pesados con las proporciones correctas requeridas se colocan dentro del crisol de cobre, el cual se enfría por circulación de agua (si no esta circulando agua y se empieza a fundir la muestra, se corre el riesgo de que se funda también el crisol y se perfora). El paso siguiente es cerrar el sistema de vacío y empezar a evacuar el sistema, el tubo del crisol es coaxial a un tubo de cuarzo, cuya función es sellar el sistema para formar la cámara de atmósfera controlable además permite la observación de la muestra y el proceso de fundición, también sirve para

## 124 APÉNDICE A. HORNO DE INDUCCIÓN POR RADIOFRECUENCIA

blindar el paso de calor hacia el observador.

Una vez logrado un vacío del orden de  $10^{-2}$  mbars, en nuestro caso (si se requiere un vacío más alto se puede colocar una bomba turbomolecular) se purga el sistema con argón o el gas que se requiera, después de dos o tres purgadas, se establecen las condiciones en que se quiere se realice la aleación, ya sea con argón, gas inerte o vacío.

En este momento se inicia el proceso de horneado. Es necesario verificar que la zona donde se encuentra el crisol con la muestra esté centrada dentro de la bobina.

Una rutina para iniciar el proceso de calentamiento sería:

- abrir la circulación del agua para evitar el sobrecalentamiento de las componentes electrónicas, como bobina de inducción, transformador y válvula oscilatoria y si la muestra ya está colocada permitir el paso del agua por el crisol de cobre.
- Energizamos el sistema teniendo cuidado de tener el potenciómetro de control de potencia en cero, se acciona el contacto que permite energizar las bobinas de inducción y girando lentamente el potenciómetro se administra la potencia a la bobina de inducción.
- Una vez que empieza la muestra a iluminarse, cambios pequeños en el potenciómetro, alternados con un tiempo de espera que permita el equilibrio térmico de la muestra se realizan.
- Una vez que los materiales empiezan a integrarse para formar una gota, se sigue igual, pero en una forma más lenta alternado con golpes ligeros al crisol para mezclar bien los ingredientes.
- Se sigue el proceso hasta lograr ver dentro de una cáscara el líquido del interior y a partir de ese momento solamente se mezclan los ingredientes girando y volteando la cápsula para lograr una buena homogeneización. Siempre hay que estar pendientes de los medidores localizados al frente del horno sobretodo el de corriente de rejilla, para no exceder los límites de seguridad establecidos en el equipo.
- Una vez que se tiene la certeza de que el líquido interior es homogéneo se apaga el equipo. Esto se puede hacer de dos maneras una, bajando lentamente tanto como se quiera el potenciómetro o bien cortando el suministro de energía a la bobina con el botón disponible para ello.

## Bibliografía

- [1] V.I. Aleksandrov, V.V. Osiko, A.M. Prokhorov, V.M. Tatarintsev, Current Topics in Materials Science, volumen 1, editor E. Kaldis, North-Holland (1978)
- [2] G. H. Schippereit, J. Metals 13, 140 (1961)
- [3] G. W. Clark y A. T. Chapman, International Symposium, Abstracts. Dresden (Sept-Oct 1965)





## Apéndice B

# MAGNETÓMETRO

Un magnetómetro es un aparato que está configurado para medir los momentos magnéticos de muestras sólidas o en polvo, a partir de estas mediciones se puede determinar la magnetización y la susceptibilidad magnética [1].

El magnetómetro que se describe es el que se usó para las mediciones de esta tesis, éste basa su alta resolución en el uso de un SQUID (Superconducting QUantum Interference Device). El SQUID no detecta directamente el campo magnético proveniente de la muestra.

Las muestras al moverse a través del sistema de detección formado por unas bobinas superconductoras genera una señal que se acopla inductivamente con el sensor SQUID el cual produce un voltaje de salida, que es estrictamente proporcional al flujo de corriente que fluye de la bobina. Por esto se dice que el SQUID formado de una película delgada y colocado dentro de un blindaje magnético, funciona esencialmente como un extremadamente sensible convertidor de corriente a voltaje.

El magnetómetro ejecuta una medición cuando la muestra al romper los planos de las bobinas superconductoras de detección produce un cambio en el flujo magnético en que están inmersas las bobinas, esto induce una variación en la corriente persistente que radica en el circuito de detección. Esta señal se acopla inductivamente con las bobinas de acoplamiento que alimentan al SQUID que la convierte en una salida de voltaje que es proporcional al momento magnético de la muestra.

El circuito de detección formado por las bobinas de detección, los alam-

bres superconductores y las bobinas de acoplamiento con el SQUID forman un circuito cerrado superconductor que hace que esta variación de corriente en las bobinas de captación, por más pequeña que sea, se convierta con la ayuda del SQUID en una salida de voltaje que es proporcional al momento magnético de la muestra. En un sistema de este tipo, calibrado correctamente, la variación de voltaje proporcionado por el SQUID debido al magnetismo de la muestra dará una medida de gran exactitud.

Tres aspectos del Magnetómetro merecen mención aparte, el SQUID, las bobinas de detección y el solenoide superconductor.

## B.1. SQUID

Para entender el funcionamiento de un SQUID primero hay que hablar del efecto Josephson, a partir del cual se fundamenta el SQUID.

El efecto Josephson se da cuando dos piezas superconductoras separadas por una película delgada de un metal (no superconductor) o de un dieléctrico. Es lo suficientemente delgada como para permitir que las piezas superconductoras sientan la superconductividad del otro, pero lo bastante gruesas como para mantenerlos separados electricamente, es decir conectadas por efecto túnel. Esto es lo que se entiende cuando se habla de un contacto entre dos superconductores, y el efecto superconductor que se siente se llama superconductividad débil. Al contacto por si mismo es alternativamente llamado encadenamiento débil (weak link).

En cada uno de los superconductores que forman el contacto el movimiento de los electrones es ordenado y los pares de Cooper se mueven en fase [2], para estos superconductores las fases en general son diferentes, su diferencia en fase determina el movimiento de los pares a través del contacto. El efecto Josephson DC o estacionario se da cuando se forma una corriente superconductor a través de los contactos sin ningún voltaje aplicado sobre ellos. Esta corriente es determinada por la diferencia de fase de los superconductores componentes. La corriente aunque débil, es bastante notable y puede ser de varios  $mA$  para superconductores tradicionales.

Otro fenómeno que interviene en el funcionamiento de un SQUID es la conservación y cuantización del flujo magnético en un anillo superconductor. Cuando a un anillo superconductor con encadenamiento débil sujeto aun campo magnético, se le incrementa el flujo externo, esto no producirá ningún cambio en el flujo que cruza el anillo (idealmente), puesto que hay un blinda-

je que impide la penetración del campo, pero si el campo sigue aumentando llegara un momento en que el flujo penetrará dentro del anillo, cambiando el flujo magnético interno por exactamente un quantum de flujo magnético, y regresando otra vez a la posición defensiva. Lo anterior ocurre cuando la corriente persistente (que se incrementa conforme aumenta el campo que trata de penetrar) en el interior del anillo llega a un valor crítico que provoca el rompimiento del encadenamiento débil haciendo normal la unión con lo cual se corta el circuito.

Un SQUID es un dispositivo formado por un anillo superconductor con uno o dos encadenamientos débiles y cuatro terminales dos para inyectar corriente y dos para remover voltaje.

Si bien el SQUID es el dispositivo más sensitivo para medir campos magnéticos en el magnetómetro no se utiliza para esta función. Este se usa para detectar indirectamente el campo magnético proveniente de la muestra, su función es esencialmente como un extremadamente sensible convertidor de corriente a voltaje.

## B.2. BOBINAS SUPERCONDUCTORAS DE DETECCION

La bobina de detección se construye a partir de un alambre superconductor con el cual se forman tres bobinas configuradas como un gradiómetro de segundo orden (segunda derivada). La configuración de segundo orden, que se muestra en la figura B.1, se compone de una bobina superior formada por una sola espira embobinada en el sentido de las manecillas del reloj, la bobina del centro se compone de dos espiras embobinadas en el sentido contrario de las manecillas del reloj y la última bobina, la inferior, es una sola espira embobinada en el sentido de las manecillas del reloj. La bobina de detección va colocada coaxialmente dentro del solenoide superconductor de tal forma que esté totalmente inmersa en la parte homogénea del campo magnético.

Una bobina del tipo gradiómetro, ayuda a minimizar la reserva acumulable del sistema de detección SQUID cuando se disminuye el campo magnético del solenoide superconductor. Idealmente si el campo magnético es disminuido uniformemente los cambios de flujo ocurridos en la bobina central serán

exactamente cancelado por los cambios en las bobinas superior e inferior. De esta forma, el momento magnético producido por la muestra será medido porque solo produce cambios locales en la densidad de flujo magnético. En este sistema un gradiómetro de segundo orden (con tres bobinas) proporciona una mayor inmunidad contra el ruido que un gradiómetro de primer orden (con dos bobinas), pero menos que uno de tercer orden (que emplearía cuatro bobinas).

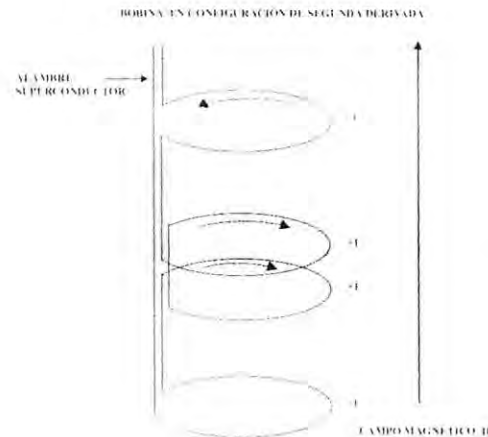


Figura B.1: Diagrama de un gradiómetro de segundo orden, la bobina rodea por fuera el compartimento de la muestra. La bobina está dentro del baño de helio líquido

### B.3. EL IMÁN SUPERCONDUCTOR

El magnetómetro usado emplea un campo magnético persistente formado por una configuración solenoidal. Una característica importante de los campos magnéticos construido a partir de un circuito completamente superconductor, es permitirles, al ser cargado a una corriente específica, realizar la medida en un modo persistente, es decir sin necesidad de una fuente de corriente o de voltaje apoyándolos. Para cambiar el campo a una corriente específica, cuando una corriente ya esta fluyendo, se necesita “abrir” eléctricamente el circuito superconductor, esto se logra construyendo un “interruptor” para corrientes persistentes, esto se logra envolviendo un pequeño calentador alrededor de un segmento pequeño del alambre superconductor del

solenoides. Cuando el calentador es energizado, el segmento de alambre dentro del calentador llega a ser normal (ya no superconductor), con esto la bobina superconductora se encuentra eléctricamente abierta. Conectando una fuente de corriente a cada lado del interruptor, se abre la posibilidad de cambiar la corriente a la bobina superconductora. Una vez que el campo está al valor deseado (recuerde que un solenoide el campo magnético es proporcional a la corriente que circula por el), el interruptor térmico es abierto lo que permite al sistema regresar al sistema al estado superconductor, desligándose totalmente de la fuente de alimentación, y permitiendo a la corriente atrapada en el solenoide sostener el campo magnético por el tiempo que se quiera, esto se conoce como modo persistente.

Una de las cosas en las que hay que tener cuidado con este sistema, es como el valor del campo magnético es establecido de acuerdo al valor de la corriente que registra la fuente (es decir el campo magnético no es evaluado directamente), puede ocurrir, sobre todo cuando se trabaja a campos altos, que se quede atrapada una pequeña corriente persistente en el solenoide, lo que se traduce en un campo remanente pequeño (de  $-0.0002$  a  $0.0005$  T), que cuando se trabaja a campos menores que  $0.0010$  T puede influir en las mediciones, por lo que es conveniente poner el campo a cero utilizando una rutina que acompaña al magnetómetro.



# Bibliografía

- [1] M. McElfresh, Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements, editado por Quantum Design.
- [2] C.P. Poole, H.A. Farach and R.J. Creswick, Superconductivity, Academic Press (1995).