# Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELECTRONICAS DE SUPERCONDUCTORES USANDO ESPECTROSCOPIA DE TUNELAJE Y CONTACTO PUNTUAL.

### TESIS

# DOCTORADO EN CIENCIAS

FRANCISCO MORALES LEAL

ENSENADA B.C. MEXICO SEPTIEMBRE DE 1996

### CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR DE ENSENADA.

### DIVISIÓN DE FÍSICA APLICADA.

### ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE SUPERCONDUCTORES USANDO ESPECTROSCOPÍA DE TUNELAJE Y CONTACTO PUNTUAL.

#### TESIS

#### que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de DOCTOR EN CIENCIAS presenta:

#### FRANCISCO MORALES LEAL

Ensenada, Baja California, México. Septiembre de 1996.

RESUMEN de la tesis de FRANCISCO MORALES LEAL, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de DOCTOR EN CIENCIAS en FÍSICA DE MATERIALES. Ensenada, Baja California, México. Septiembre de 1996.

En esta tesis se presentan estudios de las propiedades electrónicas del fermión pesado  $URu_2Si_2$  y de la fase de Chevrel HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>, usando espectroscopía de contacto puntual y de tunelaje electrónico.

Con la técnica de tunelaje electrónico se determinó la brecha de energía prohibida de la onda de densidad de espín (ODE) que se forma en el URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. El compuesto sufre una transición antiferromagnética debido a la formación de la ODE, esto ocurre a la temperatura  $T_N=17.5$  K. El valor obtenido para la brecha es de 11.7 meV y la razón  $2\Delta/k_BT_N$  es de 7.2, lo que indica que la fortaleza del acoplamiento electrónico se encuentra en el límite fuerte. Los espectros obtenidos con la técnica espectroscópica de contacto puntual (CP) en contactos de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Au(W), medidos a temperaturas desde 2 K hasta 35 K, muestran que la brecha asociada a la onda de densidad de espín evoluciona con la temperatura de acuerdo al modelo de Bardeen, Cooper y Schrieffer (BCS). También se observa que la temperatura a la cual se forma la onda de densidad de espín depende de la dirección cristalográfica en la que se hace el contacto, lo cual es congruente con la alta anisotropía que presenta el compuesto.

Asimismo, este fermión pesado, URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, presenta una transición al estado superconductor a una temperatura crítica  $T_C=1.37$  K. Con espectroscopía de contacto puntual, se determinó que la brecha de energía prohibida del estado superconductor evoluciona con la temperatura de manera similar a lo que predice BCS. Un resultado adicional de esta serie de experimentos es que la transición superconductora determinada con las medidas de contacto puntual, ocurre a 2 K, la cual es diferente a la  $T_C$  determinada con medidas resistivas. Creemos que esta diferencia es debida a la presión local ejercida por el contacto puntual.

La fase de Chevrel, HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>, presenta un comportamiento superconductor conocido en la literatura como superconductividad reentrante. La transición al estado superconductor  $T_{C1}$  ocurre alrededor de 1.7 K y reentra al estado normal a  $T_{C2}=0.65$ K. La espectroscopía de CP muestra que la evolución de la brecha superconductora en función de la temperatura es similar a lo que propone BCS, inclusive en el estado ferromagnético. Para temperaturas menores de  $T_{C2}$  los espectros de CP muestran una estructura centrada en voltaje cero. Esta estructura crece al disminuir la temperatura y está asociada con los ordenamientos ferromagnéticos que ocurren en el compuesto a temperaturas de 0.75 K y 0.70 K. ABSTRACT of the thesis of FRANCISCO MORALES LEAL, presented as partial requirement to obtain the degree of DOCTOR IN SCIENCE (PHYSICS OF MATERIALS). Ensenada, Baja California, México. September 1996.

#### STUDY OF ELECTRONIC PROPERTIES OF SUPERCONDUCTORS BY TUNNELING AND POINT CONTACT SPECTROSCOPIES

This thesis presents the studies related with the electronic properties of two superconductors; the heavy fermion compound  $URu_2Si_2$ , and the Chevrel phase HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>. The studies were performed using point contact and electron tunneling spectroscopies.

The energy gap of the spin density wave (SDW) of the URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> compound, was determined by tunneling spectroscopy. The compound has an antiferromagnetic transition due to the formation of the SDW, that occurs at the temperature  $T_N=17.5$  K. The energy gap was determined to be 11.7 meV and the ratio  $2\Delta/k_BT_N$  was 7.2, this value suggests that the electron coupling is in the strong limit. The spectrums obtained by point contact spectroscopy (PC), on URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Au(W) contacts, were measured at temperatures from 2 K to 35 K. The spectra show that the spin density wave energy gap evolves in temperature in agreement with the Bardeen, Cooper and Schrieffer (BCS) model. Also it is observed that the transition temperature of the SDW, is dependent on the crystallographic direction.

In the same manner, the heavy fermion URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> presents a superconducting transition with critical temperature  $T_C=1.37$  K. With point contact spectroscopy we determined that the superconducting energy gap develops with temperature in similar way to BCS prediction. One additional result in these experiments is that the superconducting transition temperature, as determined by point contact spectroscopy is 2 K, which is different to the  $T_C$  determined by resistive measurements. We think that the difference is due to the local pressure applied by the point contact in the region that is performed the measurement.

The Chevrel phase,  $HoMo_6S_8$ , has a superconducting behavior cited in the literature as reentrant superconductivity. The superconducting transition temperature  $T_{C1}$  occurs around 1.7 K and reentrance to the normal state at  $T_{C2}=0.65$  K. The PC measurements show that the superconducting energy gap evolves with temperature in a similar way to the BCS prediction, inclusive in the ferromagnetic state. At temperatures below  $T_{C2}$ the PC spectra show structure centered at zero bias. This structure increases when the temperature is diminished, and it is associated with the ferromagnetic ordering that occurs at 0.75 K and 0.70 K temperatures.

### DEDICATORIA

Con amor infinito a mi esposa e hijos

A los trabajadores que sostienen a México

#### AGRADECIMIENTOS.

Quiero agradecer de manera muy especial a mi director de tesis el Dr. Roberto Escudero Derat, por su constante apoyo, sus valiosas discusiones y sus brillantes sugerencias.

Al comité de tesis, los Doctores Jesús Siqueiros, Leonardo Morales, Homero Galvan y Héctor Escamilla, por las correcciones y sugerencias hechas en la revisión del manuscrito.

Al Dr. Siqueiros y al Dr. Samano por el tiempo y las molestias que se tomaron para apoyarme en los tramites ante el CICESE.

Al personal del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autóma de México que de alguna forma hicieron posible la realización del presente trabajo.

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

### CONTENIDO

			Pa	ágina
Ι	INTF	RODUC	CIÓN	1
п	GEN	ERALII	DADES	14
	II.1	Espectro	oscopía de tunelaje electrónico	14
	, II.2	Espectro	oscopía de contacto puntual	23
	II.3	Modelo	de Blonder, Tinkham y Klapwijk	30
	II.4	Efecto I	Kondo y red de Kondo	37
	II.5	Propied	ades físicas del URu $_2$ Si $_2$	41
	II.6	Propied	ades físicas del $HoMo_6S_8$	62
III	TÉCI	NICAS I	EXPERIMENTALES	76
÷	III.1	Prepara	ción de las muestras	76
	III.2	Método	de medición de la resistencia eléctrica	77
	III.3	Prepara	ción de las juntas túnel	78
	III.4	Prepara	ción del contacto puntual	81
	III.5	Medició	n de la resistencia diferencial como función del voltaje .	82
	III.6	Sistema	criogénico	85
(†): 11	а. С			
IV	RESU	JLTADO	)S	89
	IV.1	URu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	89
		IV.1.1	Resistencia vs temperatura	89
		IV.1.2	La brecha de energía de la onda de densidad de espín	91
		IV.1.3	Dependencia en temperatura de la brecha energética de	
			la onda de densidad de espín	93
	3C	IV.1.4	Contactos puntuales en el límite térmico	98
		IV.1.5	Espectroscopía de contacto puntual en el estado super-	
			conductor	100

# CONTENIDO (Continuación)

																										Ρá	gina
	IV.2	HoMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>				•				•			ĸ	<b>.</b>			ŝ	•		•	÷		•		•	,	102
		IV.2.1	Resis	tend	cia	vs	te	mp	er	at	ur	a	×.		e.	, 5	•			•			•	•			102
		IV.2.2	Espec	ctro	sco	pía	a d	e c	or	nta	ict	o J	pu	nt	ua	l e	en	el	e	sta	ad	0	รเ	ıp	er	-	
	. н. <sup>‡</sup>		condu	icto	r.					P				•	•			ŀ									104
2		IV.2.3	Efect	o de	el c	am	npc	n	nag	gn	éti	со	er	n l	a	res	sis	tei	nc	ia	d	ife	ere	en	ci	al	105
		ж																									
$\mathbf{V}$	DISC	USIÓN	• • •	* *		( <b>x</b>	•	• •			se s	-		•	t		•	•	×	34	×	×			•	×	108
	V.1	$\mathrm{URu}_2\mathrm{Si}_2$				÷		6.8	÷	÷		.,	ł.	10	ŧ			÷	÷		ŝ	3	•	•	•		108
	V.2	HoMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	• • • •	aj ce	2.2	c x		еж	٠		×			×	•		e e		×		Ŧ		•	x	•	÷	120
VI	CON	CLUSIO	NES	• •		i e	a 11	•	142		ar a		÷	•	s: 1		с ж	a	•		<i>2</i> :	a :	÷		÷	•	127
LIT	ERAT	URA CI	TAD.	Α.	• •	1	• •		•				٠	•	•	• •	•		÷	•		•	•		•	٠	130
API	ÉNDIC	СЕ		• •			• •			•			.*:	•			:				•	e i	•		÷		136
	Trabaj	os publica	idos .	al a					•						•				÷	ł			•	•	•	•	136

FECHA DE INGRESO
12.1
OCT 20 1997
BIGLICTECA CICESE

#### LISTA DE FIGURAS

Figura

Página

1 a) Esquema de una junta túnel metal-aislante-metal polarizada. En el cuadro inferior se presenta un diagrama esquemático de una junta túnel a T=0 K, en donde se representa la barrera de potencial generada por el aislante de espesor d y los estados electrónicos (regiones obscuras) ocupados hasta la energía de Fermi  $E_F$  en cada electrodo. b) Los niveles de la energía de Fermi de cada electrodo se encuentran al mismo nivel cuando el voltaje es cero. c) Para V diferente de 0 los niveles de Fermi se desplazan una cantidad eV, lo que produce una corriente electrónica. 16 Esquema de una junta túnel a T>0 con un electrodo en el estado nor-2 mal y el otro en el estado superconductor. (a) Polarización cero. (b) Polarización distinta de cero. Las regiones obscuras representan estados electrónicos ocupados. 20 3 a) Corriente de tunelaje en función del voltaje en una junta túnel. b) Conductancia diferencial en función del voltaje de una junta túnel. En ambos casos las curvas corresponden a una junta túnel con un electrodo 214 Diferentes métodos para formar un contacto puntual. a) Junta túnel en corto circuito. b) Contacto formado empleando una aguja. c) Contacto formado colocando dos muestras unidas en dos aristas. 255 a) Esquema de un contacto puntual en donde se ilustran las posibles trayectorias electrónicas que contribuyen a la corriente. b) Gráfica de la corriente vs Voltaje y de la resistencia diferencial dV/dI vs el voltaje de polarización de un contacto puntual de cobre. c) Derivada de la resistencia diferencial en función del voltaje en donde se puede observar estructura que se puede relacionar con modos fonónicos del cobre. . . . 26 Diagrama esquemático de energía en función del vector de onda de una 6 unión metal normal-superconductor. Las letras corresponden a las posibles transiciones electrónicas descritas en el texto. Los círculos vacíos representan huecos y los negros, electrones. . . . . . . . . . . . . . . . .  $\mathbf{34}$ 7 a) Curvas de I vs V calculadas a T = 0 K para diferentes valores del parámetro Z. b) Conductancia diferencial normalizada en función del voltaje, calculada para diferentes valores de Z..... 36

Figura	P	ágina
8	Esquema de la densidad de estados electrónicos de un sistema metálico con impurezas magnéticas. El pico a $E_F$ es resultado de la resonancia Kondo o de Abrikosov-Suhl.	39
9	Inverso de la susceptibilidad magnética del UBe <sub>13</sub> en función de la tem- peratura. Observe la región lineal en donde el comportamiento es tipo Curie-Weiss [Stewart, 1984]	45
10	Calor específico del CeCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> en función de la temperatura. a) Anomalía asociada a la transición superconductora a 0.6 K. b) Extrapolación de la región lineal a temperaturas bajas. c) Comportamiento lineal asociado a la contribución de los fonones al calor específico [Stewart, 19 84]	49
11	a) Estructura del URu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> . b) Estructura magnética que se asocia a las posiciones de los átomos de U que se presenta a temperaturas menores de 17.5 K	52
12	Susceptibilidad magnética del URu <sub>2</sub> S <sub>2</sub> en función de la temperatura y con el campo magnético aplicado en las direcciones cristalográficas a y c. Para la medida con el campo magnético paralelo al eje c, entre 120 K y 300 K (línea recta), el comportamiento puede ser descrito con el modelo de Curie-Weiss [Palstra <i>et al.</i> , 19 86]	54
13	Resistividad en función de la temperatura en el URu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> medidas en las direcciones cristalográficas a y c. Observe la alta anisotropía que presenta este compuesto. b) Región amplificada en donde se puede observar la transición antiferromagnética y la transición superconductora [Palstra <i>et</i> <i>al.</i> , 19 86]	57
14	Calor específico del URu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> en función de la temperatura. a) C/T vs T <sup>2</sup> , en donde se puede apreciar la transición asociada a la onda de densidad de espín. b) Transición superconductora [Maple <i>et al.</i> , 19 86]	59
15	Estructura de las fases de Chevrel. Se puede observar que está formada por bloques $Mo_6X_8$ , en donde X puede ser Se ó S. El otro bloque está formado por los átomos X y una tierra rara ó un metal (TR)	63

ágina	Pá	Figura
66	Campo crítico $H_{C2}$ en función de la temperatura de dos compuestos de las fases de Chevrel. El Dy $Mo_6S_8$ es un superconductor con ordenamiento antiferromagnético y el Ho $Mo_6S_8$ tiene un ordenamiento ferromagnético [Peña y Sergent, 1989].	16
68	Resistencia en función de la temperatura para el compuesto $HoMo_6S_8$ , a diferentes campos magnéticos aplicados [Ishikawa y Fischer, 1977]	17 )
	a) Diagrama de una pared entre dominios en donde se muestra como cam- bian los momentos magnéticos entre dos dominios. b) Representación	18
÷	del ordenamiento magnético en los microdominios y en la fase modulada del Ho $Mo_6S_8$ . El ancho del dominio se etiqueta con L, O representa el tamaño de la pared o de la región en donde puede existir superconduc-	
72	tividad.	
1	Superconductividad inducida en el $HoMo_6S_8$ con la aplicación de un campo magnético. a) El efecto se produce a una temperatura constante	19
73	menor que $T_{C2}$ al cambiar el campo magnetico aplicado hasta invertir su dirección [Giroud <i>et al.</i> , 1987]. b) La superconductividad se induce al aumentar lentamente la temperatura desde 85 mK después de aplicar momentáneamente 2 kOe [Burlet <i>et al.</i> , 1987]	
75	Susceptibilidad magnética de un cristal de $HoMo_6S_8$ , medida con un campo magnético de 500 Oe aplicado paralelo y perpendicular al eje de fácil magnetización [111] [Peña y Sergent, 1989]	20
80	Dibujo en donde se muestra como queda formado un contacto puntual o una junta túnel, con el método descrito en el texto	21
83	Diagrama del dispositivo electrónico empleado para la medida de la re- sistencia diferencial en función del voltaje en juntas túnel y contactos puntuales	22
86	Esquema del refrigerador de <sup>3</sup> He utilizado en las medidas de la resisten- cia diferencial. El sistema permite obtener temperaturas entre 0.3 K y temperatura ambiente.	23

Figura

D	1		
Р	à	Juna	
1	a	gina	

	24	Resistencia eléctrica del URu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> en función de la temperatura. a) Inter- valo de temperatura en donde se puede observar la transición antiferro- magnética (17.5 K) y la transición superconductora (1.37 K). b) Región amplificada de la gráfica a) que permite observar con mayor claridad la transición superconductora.	90
	25	Conductancia diferencial en función del voltaje obtenida en una junta túnel de URu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al, medida a 4 K (curva continua) y a 30 K (curva punteada). Obsérvese la depresión en la conductancia debido a que en el URu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> se formó una onda de densidad de espín	92
	26	Resistencia diferencial en función del voltaje de un contacto de URu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> -Au(W), medida a diferentes temperaturas. Nótese la estructura que aparece alrededor de 19 K, temperatura a la que se forma una onda de densidad de espín en el URu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> . Las curvas se desplazaron verticalmente por claridad.	94
	27	Resistencia diferencial de un contacto de $URu_2Si_2$ -Au(W) en función del voltaje y de la temperatura. La corriente eléctrica se aplicó preferencialmente paralela al plano a-b de su estructura cristalográfica del $URu_2Si_2$ .	96
	28	Dependencia en la temperatura del máximo relativo de la resistencia diferencial cercana a V=0. Los cuadros son para el caso en que la corriente electrónica que fluye en el contacto es paralela al eje c, los círculos son para el caso en la corriente fluye $\perp$ a c. Las líneas son una guía para el ojo.	97
	29	Conductancia diferencial de un contacto de $URu_2Si_2-Au(W)$ en el límite térmico. Las estructuras que se observan alrededor de 5 mV y cerca de -0.5 mV son resultado de las transiciones antiferromagnética y supercon- ductora, debidas al calentamiento del contacto.	99
	30	Resistencia diferencial en función del voltaje de un contacto puntual $URu_2Si_2-Au(W)$ , para diferentes temperaturas. En este caso la depresión en las curvas está asociada con la brecha superconductora del $URu_2Si_2$ . Los valores de la temperatura asociada a cada curva corresponde con la columna de valores de la derecha. Las curvas están desplazadas vertical-	8
7		mente para mayor claridad.	101

Figura	1	Página
31	Resistencia vs temperatura del $HoMo_6S_8$ . Las diferentes curvas corresponden a medidas bajo un campo magnético.	. 103
32	Resistencia diferencial en función del voltaje de un contacto $HoMo_6S_8$ Au(W) a diferentes temperaturas. Las curvas fueron desplazadas verti- calmente hacia arriba para mayor claridad	- - . 106
33	Resistencia diferencial en función del voltaje en un contacto $HoMo_6S_8$ Au(W) medido a 0.357 K. Cada curva se midió con campo magnético diferente. Obsérvese como desaparece la estructura asociada con el es tado superconductor.	- - . 107
34	Conductancia diferencial de una junta túnel $URu_2Si_2-Al_2O_2-Al$ , medida a 4 K y normalizada con la curva medida a 30 K. Los círculos representar el ajuste hecho con la ecuación 13	n 1 . 109
35	$V_{pp}/V_{pp}(2K)$ vs $T/T_N$ , los cuadros son los resultados obtenidos en este trabajo. Los círculos corresponden a los datos obtenidos de Hasselbach et al. (1992). Los diamantes son los datos determinados de las curvas de Nowack et al. (1992). La línea continua representa la predicción de modelo de BCS. Ver el texto para una explicación más detallada.	e 5 1 114
36	Voltaje entre los máximos vs $T$ , observados en las curvas de $dV/dI$ vs $V$ obtenidas de un contacto puntual URu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> -Au(W), con el URu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> en e estado superconductor.	, l . 117
37	Resistencia normalizada con $R(T = 2K)$ en función de la temperatura Se puede observar que la resistencia por abajo de $T_{C2}$ sólo alcanza el 95% del su valor a $T > T_{C1}$ .	. 121
38	Para observar el efecto del ordenamiento magnético sobre el estado su- perconductor, en un contacto puntual de $HoMo_6S_8$ -Au(W), se determiné el área encerrada entre una curva dV/dI vs V medida a $T > T_{C1}$ y las curvas medidas a $T < T_{C1}$ .	123

#### Figura

Página

### LISTA DE TABLAS

Tabla

Ι	Coeficientes de transmisión y reflexión. A da la probabilidad de que un electrón sufra una reflexión de Andreev, B reflexión ordinaria, C transmisión sin cruce de bandas, y D transmisión con cruce de bandas. $\gamma = [u_0^2 + Z^2(u_0^2 - v_0^2)]^2, u_0^2 = 1 - v_0^2 = \frac{1}{2}\{1 + [(E^2 - \Delta^2)/E^2]^{1/2}\}, y$ $N_s(E) = (u_0^2 - v_0^2)^{-1}$	33
II '	Temperatura de ordenamiento de algunos fermiones pesados. AFM anti- ferromagnético, SC superconductor y $\gamma$ es el coeficiente del término lineal en el calor específico. La temperatura de los sistemas que no presentan ordenamiento es la mínima a la que se han medido	43
III	Cambio en el calor específico a la temperatura crítica de algunos fermiones pesados superconductores. $\Delta C = C_{es} - C_{en}$ , diferencia entre el calor es- pecífico electrónico en el estado superconductor y en el estado normal a la $T_C$ .	50
IV	Compuestos representativos de las fases de Chevrel que presentan super- conductividad y ordenamiento magnético. $T_c$ es la temperatura crítica superconductora, $T_m$ es la temperatura en la cual inicia el ordenamiento magnético, AF significa antiferromagnético y F ferromagnético	65
V	Resistencia a $T < T_{C2}$ normalizada con la resistencia en el estado normal $R_n$ en el HoMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub> y el ancho de los dominios magnéticos $L$ asociados a las fases ferromagnéticas observadas por Burlet et al. (1995)	70

# ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE SUPERCONDUCTORES USANDO ESPECTROSCOPÍA DE TUNELAJE Y CONTACTO PUNTUAL

# I INTRODUCCIÓN

Un material superconductor se caracteriza mediante su comportamiento eléctrico y magnético, determinado por la ausencia de resistencia eléctrica y por la expulsión del campo magnético de su interior (diamagnetismo perfecto). Sin embargo, el estado superconductor puede deprimirse si se aplica un campo magnético, llegando a la destrucción de este estado si se rebasa un campo característico conocido como campo crítico.

La superconductividad y el magnetismo son dos fenómenos que se consideran antagónicos, ya que la presencia de uno inhibe al otro. El origen de este antagonismo se debe a que los pares de Cooper son destruidos cuando los electrones interaccionan con los momentos magnéticos. Por otro lado, el diamagnetismo no permite que el campo magnético penetre en el superconductor, al menos para campos menores que el campo crítico.

En 1956 se explora teóricamente [Ginzburg, 1957] la posible existencia de un superconductor ferromagnético. El modelo se basa en un mecanismo electromagnético para explicar la coexistencia de estos dos fenómenos, suponiendo que los parámetros de orden son constantes [Crisan, 1989]. En base a su análisis concluye que la probabilidad de la existencia de un ferromagneto superconductor es pequeña, sin embargo determina que de existir, la magnetización espontánea asociada al ordenamiento magnético debe ser menor que el campo crítico asociado al superconductor.

Los primeros esfuerzos experimentales realizados para entender la posible relación entre la superconductividad y el magnetismo, presentes al mismo tiempo en un material, fueron hechos en 1958 [Matthias et al., 1958; Matthias et al., 1958a]. Estos experimentos consistieron en introducir impurezas magnéticas en un material superconductor y estudiar sus efectos. En uno de los estudios realizados se empleó lantano, que es superconductor a temperaturas menores de 6 K, en donde se introdujeron impurezas de tierras raras. Los resultados mostraron que las impurezas magnéticas afectan al estado superconductor a tal grado que sólo una pequeña fracción de impurezas (1-2%) pueden romper el estado superconductor. Con esta cantidad de impurezas no es posible que se forme una estructura magnética periódica, sin embargo, en el caso en que la impureza fue el Gd observaron un ordenamiento ferromagnético con una temperatura de Curie de aproximadamente 1 K que va aumentando con la cantidad de Gd. Sugieren que el alineamiento espontáneo de los momentos magnéticos que da origen al estado ferromagnético es debido a una interacción de intercambio indirecto [Matthias et al., 1958].

En experimentos realizados en la aleación binaria, CeRu<sub>2</sub> [Matthias *et al.*, 1958a], que presenta una temperatura crítica superconductora  $T_C$  de 5.1 K, se substituyó al Ce por Pr y Gd, en este caso el sistema cambia del estado superconductor a un comportamiento ferromagnético conforme se aumenta la cantidad de impurezas. En el caso en que se substituye Gd observaron que con 6% de Gd el compuesto presenta tanto superconductividad como ferromagnetismo, aclaran que los dos fenómenos se presentan en la misma muestra pero no en el mismo volumen, lo cual sugiere la presencia de dos fases; CeRu<sub>2</sub> y GdRu<sub>2</sub>. El segundo compuesto es ferromagnético con temperatura de Curie de 70 K [White y Geballe, 1979]. Estos experimentos sugirieron la posibilidad de que el estado superconductor y un ordenamiento magnético pueden coexistir en la misma muestra.

Este tipo de experimentos motivaron a Abrikosov y Gor'kov (1961) a estudiar desde un punto de vista teórico el comportamiento de un superconductor con impurezas paramagnéticas. El problema lo atacaron a nivel microscópico y mostraron que la interacción de intercambio, entre los espines de los electrones de conducción y los momentos magnéticos de las impurezas, afecta la formación de los pares de Cooper reduciendo la temperatura crítica superconductora conforme se aumenta la concentración de impurezas [Abrikosov y Gor'kov, 1961]. En este modelo la magnitud de la interacción de intercambio determina el intervalo en el que  $T_{{\scriptscriptstyle \cal C}}$  cambia al aumentar la cantidad de impurezas; mientras más grande se propone la interacción de intercambio, más rápido decrece la  $T_c$  con el aumento de las impurezas. También determinaron que la brecha de energía prohibida ( $\Delta$ ) de un superconductor con impurezas paramagnéticas, a T = 0K, desaparece para una concentración menor ( $\sim 90\%$ ) que la concetración crítica con la que se pierde el estado superconductor. Esto predice la existencia de superconductores sin brecha en la densidad de estados electrónicos, el término "gapless" se emplea para designar a este tipo de superconductores. Experimentalmente se ha encontrado que el comportamiento de la temperatura crítica de un superconductor en función de la concentración de impurezas, es aceptablemente ajustado por la predicción de Abrikosov y

Gor'kov [Maple, 1976; White y Geballe, 1979].

La posibilidad de estudiar un compuesto en donde en el mismo espécimen estuvieran presentes la superconductividad y un ordenamiento magnético, se presentó cuando se descubrieron los compuestos ternarios con la composición química dada por la fórmula  $TR_xMo_6X_8$ . En esta fórmula TR representa casi cualquier metal o una tierra rara, X puede ser S, Se ó Te y x puede variar entre 1 y 4 [Chevrel et al., 1971]. Estos compuestos son conocidos actualmemte como las fases de Chevrel. La mayoría de las fases de Chevrel son supercoductores y también antiferromagnéticos, con excepción del sistema formado por HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> el cual es un superconductor ferromagnético. En particular este compuesto presenta características sorprendentes al considerar su comportamiento físico en función de la temperatura; al disminuir la temperatura el sistema pasa al estado superconductor a una temperatura alrededor de 1.8 K. Entre 0.75 K y 0.70 K el sistema muestra un ordenamiento magnético modulado sinosoidalmente, resultado de la competencia entre el estado superconductor y un ordenamiento ferromagnético que comienza a aparecer. A una temperatura menor ( $\sim 0.65$  K) el sistema vuelve al estado normal debido a que el ordenamiento ferromagnético rompe el estado superconductor. A los materiales que presentan este tipo de comportamiento se les denomina como superconductores reentrantes.

Otra característica anómala que se observa en las fases de Chevrel es el comportamiento que muestra el campo crítico  $H_{C2}$  en función de la temperatura: su comportamiento cerca de la temperatura de transición superconductora es el que usualmente se observa en un superconductor, pero a temperaturas cercanas a la temperatura de la transición magnética se observa un decremento en  $H_{C2}$ . Si el sistema presenta una transición ferromagnética,  $H_{C2}$  se hace cero al bajar la temperatura, mientras que, si el sistema tiene una transición antiferromagnética  $H_{C2}$  decrece y luego se incrementa conforme se disminuye la temperatura.

Un comportamiento sorprendente en las fases de Chevrel es que se les puede inducir al estado superconductor si se les aplica un campo magnético. Este fenómeno puede ser observado al medir la resistencia eléctrica R en función del campo magnético aplicado. El comportamiento que se observa es el siguiente; una vez que la muestra tiene una temperatura fija, en la cual se encuentra en el estado superconductor, R = 0, se aplica un campo magnético incrementándose hasta rebasar el campo crítico  $H_{C2}$ , en estas condiciones el sistema pasa al estado normal, R > 0. Si se continúa incrementando el campo magnético el sistema recupera el estado superconductor el cual nuevamente se pierde si el campo se sigue incrementando. Este comportamiento se predijo antes de que se observara experimentalmente, actualmente se conoce como el efecto Jaccarino-Peter en honor de los científicos que propusieron dicho efecto [Jaccarino y Peter, 1962].

Se piensa que la superconductividad en las fases de Chevrel se debe principalmente a los electrones de los orbitales d del Mo, que está relativamente confinado en los cúmulos de Mo<sub>6</sub>X<sub>8</sub>. En cuanto al ordenamiento magnético se cree que es debido a una interacción de intercambio entre los electrones d ó f del elemento TR y los electrones de conducción [Maple, 1986; Maple, 1995]. En general se considera que estas características son las responsables de la existencia de un material que presente superconductividad y ordenamiento magnético.

5

Otra serie de compuestos que son superconductores y que además presentan ordenamiento magnético son los que tienen fórmula del tipo TRRh<sub>4</sub>B<sub>4</sub>, éstos fueron reportados por primera vez por el grupo de Bernd Matthias en 1977. De los compuestos que tienen ordenamiento magnético sobresale el ErRh<sub>4</sub>B<sub>4</sub> [Fertig *et al.*, 1977] ya que éste es ferromagnético, mientras que los demás son antiferromagnéticos. Esta serie de compuestos tienen un comportamiento muy similar al observado en las fases de Chevrel. La estructura de estos compuestos es tetragonal, en cuyos vértices y en el centro se tienen cúmulos de Rh<sub>4</sub>B<sub>4</sub>, la TR se coloca centrada en las tapas superior e inferior de la estructura y sobre las aristas a media distancia del eje c de la celda unidad. El origen de la superconductividad y el magnetismo, de manera similar a como sucede en las fases de Chevrel, se supone que es debido a la interacción de los electrones *f* de las tierras raras y a los electrones *d* del Rh.

Recientemente (1973) se descubrió una serie de compuestos intermetálicos que contienen elementos con capa electrónica 4f ó 5f no completamente llenas. Estos compuestos son conocidos como fermiones pesados, caracterizados por que la masa efectiva de los electrones de conducción es del orden de  $10^2$  a  $10^3$  veces la masa del electrón libre. Los fermiones pesados tienen un comportamiento muy variado; algunos de ellos presentan ordenamiento de tipo antiferromagnético, otros además de ser antiferromagnéticos son superconductores, también existen algunos que no presentan ningún tipo de ordenamiento.

En los fermiones pesados existe un rango de temperatura,  $T^* \simeq 10-100$  K, en donde su comportamiento electrónico se ve fuertemente modificado. Para  $T \gg T^*$  el comportamiento electrónico es el de un sistema en donde los electrones de condución tienen una masa convencional y los electrones f están localizados. En cuanto a la susceptibilidad magnética, tiene un comportamiento tipo Curie-Weiss que refleja el momento magnético de las bandas electrónicas f parcialmente llenas. A temperaturas bajas,  $T \ll T^*$ , el comportamiento de los fermiones pesados es realmente sorprendente; la contribución electrónica ( $\gamma$ ) al calor específico es del orden de J/mol K<sup>2</sup>, más de tres órdenes de magnitud mayor al valor correspondiente en un metal. La susceptibilidad magnética también se ve incrementada aproximadamente en el mismo orden de magnitud que el calor específico, y su dependencia con la temperatura, a temperatura muy baja, es de tipo Pauli; casi independiente de la temperatura. De esta característica se infiere que el sistema tiene un comportamiento tipo metálico que puede ser descrito por el modelo de líquido de Fermi [Zwicknagl, 1992].

La resistividad eléctrica en función de la temperatura  $\rho(T)$  refleja de manera clara el comportamiento electrónico. Disminuyendo la temperatura desde 300 K, la tendencia de  $\rho$  es aumentar, reflejo de la localización de los electrones f. A temperaturas bajas,  $\rho$ disminuye debido a la deslocalización de algunos de los electrones f que pasan a formar parte de la banda de conducción, como resultado de una hibridación de la banda f y la banda de conducción [Fisk *et al.*, 1988]. Cabe agregar que a temperaturas del orden de 1 K, el comportamiento observado experimentalmente en la resistividad eléctrica de los fermiones pesados es proporcional a  $T^2$ , comportamiento que pudiera ser descrito con el modelo de líquido de Fermi [Stewart, 1984].

Los fermiones pesados que presentan superconductividad y antiferromagnetismo

tienen un comportamiento muy interesante: la temperatura de transición magnética ocurre a una temperatura mayor a la temperatura de transición superconductora. Las medidas de calor específico en el estado superconductor muestran un comportamiento que va como  $T^n$ , a diferencia del comportamiento exponencial que presentan los superconductores convencionales. Este comportamiento del calor especifíco en términos de  $T^n$  indica que la brecha superconductora no se forma en toda la superficie de Fermi; hay regiones en la superficie de Fermi con nodos o líneas en donde la brecha de energía es cero [Matsuda *et al.*, 1996]. Estas características sugieren que el estado antiferromagnético y el estado superconductor coexisten en el mismo espécimen y además compiten por la superficie de Fermi.

De lo expuesto hasta aquí, se puede concluir que este tipo de compuestos o aleaciones permiten estudiar la coexistencia o competencia entre dos fenómenos que presentan correlaciones de largo alcance, como son: la superconductividad y el magnetismo.

Dos técnicas que permiten estudiar aspectos microscópicos relacionados con las propiedades electrónicas de los materiales son; la espectroscopía de tunelaje electrónico y la espectroscopía por contacto puntual. Estas técnicas se han empleado en el estudio de materiales superconductores, así como en el estudio de compuestos con impurezas magnéticas. Las características físicas que se obtienen con la aplicación de estas técnicas se describen a continuación, y resultan adecuadas para el estudio de compuestos del tipo que se han descrito.

La espectroscopía de contacto puntual es una técnica que está bien establecida, desde el punto de vista teórico [Kulik et al., 1977; Blonder et al., 1982] y experimen-

8

[Jansen et al., 1980; Yanson, 1983]. Permite estudiar los procesos de dispersión tal que sufren los electrones al atravesar una constricción, cuando son acelerados por una diferencia de potencial aplicada al contacto. Dichas dispersiones son resultado de la interacción de los electrones con diferentes fuentes de dispersión tales como; vibraciones de la red atómica, impurezas paramagnéticas, impurezas magnéticas y magnones, por mencionar algunas [Jansen et al., 1980; Duif et al., 1989]. La manera de observar estas dispersiones es midiendo el comportamiento de la corriente eléctrica I que atraviesa el contacto puntual, en función del voltaje aplicado V. Las dispersiones o interacciones se reflejan como regiones no lineales en la curva I vs V. Es común medir, en lugar de I vs V, la resistencia diferencial (dV/dI) en función de V así como su derivada  $(d^2V/dI^2)$ , ya que estas características permiten observar de manera más clara y precisa las alinealidades. Uno de los resultados que provee este método es que la característica  $d^2V/dI^2$ en función de V es proporcional a la función acoplada de Eliashberg,  $\alpha^2 F(\omega)$ , que da la dependencia energética detallada de la interacción electrón fonón.

Los metales nobles fueron algunos de los primeros materiales estudiados con la técnica de contacto puntual (CP). En ellos se determinó experimentalmente  $d^2V/dI^2$  vs V y se observó que concuerda extraordinariamente con la densidad de estados fonónicos, determinada por dispersión de neutrones [Jansen et al., 1980]. Otro ejemplo interesante es el estudio que se realizó en CP de oro con impurezas paramagnéticas (Mn). En este caso se midió la característica dV/dI vs V en donde se observa cómo las impurezas paramagnéticas van modificando el espectro de dispersiones debido a la interacción entre los electrones de conducción y los momentos magnéticos asociados a

las impurezas [Jansen *et al.*, 1980; Duif *et al.*, 1989]. Un ejemplo más, es su aplicación al estudio de materiales superconductores. En particular la técnica se empleó para estudiar la dependencia en temperatura de la brecha de energía, en dos fermiones pesados superconductores, UPt<sub>3</sub> y UBe<sub>13</sub> [Nowack *et al.*, 1987].

Sin embargo, la técnica por excelencia para estudiar el estado superconductor es el tunelaje electrónico, como se ha demostrado al estudiar las características electrónicas de los superconductores [Wolf, 1989]. Esta técnica la aplicó Giaever por primera vez en 1960 para estudiar el estado superconductor. Un resultado directo que se obtiene al estudiar el estado superconductor es la determinación del tamaño de la brecha de energía prohibida, que se forma dentro de la banda de conducción alrededor del nivel de Fermi [Giaever, 1960a]. Otro resultado de suma importancia que se obtiene con el tunelaje electrónico, es la determinación de la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi. Esta información se obtiene al medir la característica dI/dV us V a temperaturas mucho menores que su temperatura crítica. Al respecto se puede comentar que la densidad de estados electrónicos propuesta por el modelo de Bardeen, Cooper y Schrieffer (BCS) para explicar la superconductividad, concuerda con muchos de los resultados reportados de experimentos de tunelaje electrónico [Giaever y Megerle, 1961, Wolf, 1989].

El tunelaje electrónico también permite extraer información de la densidad de estados fonónicos de materiales superconductores [McMillan y Rowell, 1965]. Para extraer la información relacionada con la densidad de estados fonónicos se hace uso de las ecuaciones de Eliashberg cuyo kernel, la función acloplada  $\alpha^2 F(\omega)$  y el seudopotencial coulombiano  $\mu^*$ , contienen toda la información relacionada con los electrones, fonones, así como de la interacción electrón-fonón. La concordancia entre  $\alpha^2 F(\omega)$ , determinada con medidas de tunelaje electrónico, y la densidad de estados fonónicos obtenida por dispersión de neutrones es una prueba irrefutable del éxito de este método. Una vez conocida la función  $\alpha^2 F(\omega)$  se puede determinar la autoenergía del sistema, lo que permite conocer toda la termodinámica asociada al estado superconductor y al estado normal [McMillan y Rowell, 1969].

Dada la potencialidad del tunelaje electrónico y de la técnica de contacto puntual, así como su carácter local, su aplicación al estudio de superconductores con ordenamiento magnético puede dar resultados que permitan un mayor entendimiento de la física involucrada en fenómenos tan complejos como son la coexistencia o competencia de la superconductividad y del ordenamiento magnético.

El objetivo principal de este trabajo, fue estudiar el comportamiento electrónico de materiales que presentan superconductividad y ordenamiento magnético, principalmente enfocado a la determinación de los parámetros de orden y su evolución con la temperatura. Para lograr el objetivo se estudiaron dos compuestos; el URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> que es un fermión pesado que presenta superconductividad y antiferromagnetismo, y el HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> una fase de Chevrel que es superconductora y además presenta ferromagnetismo. En el caso del URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> hay que mencionar que con la transición antiferromagnética se forma una onda de densidad de espín. En este nuevo estado se abre una brecha de energía prohibida alrededor del nivel de Fermi. En esta tesis también se propuso estudiar el comportamiento del parámetro de orden de la onda de densidad de espín. Se espera que el estudio que aquí se reporta contribuya al entendimiento de este fascinante tópico. La tesis se ha organizado de la siguiente manera; en el capítulo II se presentan los aspectos teóricos del tunelaje electrónico así como de la técnica de contacto puntual. Se describen los aspectos principales del modelo de Blonder, Tinkham y Klapwijk (BTK). Este modelo propone mecanismos que permiten interpretar la corriente electrónica que fluye en una unión formada con un metal normal y un superconductor al aplicarle una diferencia de potencial. La siguiente sección en este capítulo presenta los conceptos involucrados en el efecto Kondo y en la red de Kondo, conceptos importantes para entender el comportamiento de los fermiones pesados. En este capítulo también se incluye una descripción general de las características físicas de los fermiones pesados y de las fases de Chevrel, enfatizando en las propiedades físicas del URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> y del  $HoMo_6S_8$ .

En el capítulo III, se incluye una descripción detallada de las técnicas experimentales empleadas en la caracterización y en el estudio del URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> y del HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>. También se incluye la descripción del equipo criogénico empleado. El capítulo IV contiene los resultados obtenidos al caracterizar los compuestos mediante medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura, así como los resultados arrojados al medir la resistencia diferencial en función de voltaje, temperatura y campo magnético, empleando las técnicas de tunelaje electrónico y de contacto puntual.

Entre los resultados considerados de importancia está la determinación de la brecha prohibida asociada a la onda de densidad de espín en el URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, la evolución en función de la temperatura de la brecha prohibida, tanto de la onda de densidad de espín como la del estado superconductor. En cuanto a los resultados obtenidos en el HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> se

12

determinó como cambia la brecha superconductora en función de la temperatura, y el efecto que ejerce el ferromagnetismo sobre la misma. Los resultados muestran que el estado superconductor persiste a pesar del ordenamiento ferromagnético.

La discusión de los resultados del estudio que aquí se reporta, y su comparación con resultados reportados en la literatura, se presentan en el capítulo V. El capítulo VI contiene las conclusiones extraídas del análisis realizado.

Finalmente, considero de importancia mencionar que parte de los resultados presentados en esta tesis fueron publicados en revistas internacionales. En el apéndice se incluyen copias de los artículos publicados [Escudero *et al.*, 1994; Morales *et al.*, 1994; Morales *et al.*, 1996].

### II GENERALIDADES

#### II.1 Espectroscopía de tunelaje electrónico

El estudio experimental del comportamiento electrónico en materiales superconductores ha sido, y continua siendo, un tópico de gran interés. El entendimiento de los procesos electrónicos que ocurren en este tipo de materiales, permitirá eventualmente poder explicar el origen de la superconductividad en los diferentes materiales superconductores que se conocen hasta la fecha.

Una técnica que ha mostrado ser excelente para estudiar el comportamiento electrónico en el estado superconductor es el tunelaje electrónico. Desde que el tunelaje electrónico se aplicó por primera vez en materiales superconductores [Giaever, 1960a; Giaever, 1960b], demostró ser la técnica por excelencia para estudiar el estado superconductor, ya que permite observar de una manera directa la densidad de estados electrónicos alrededor del nivel de Fermi. Hasta la fecha se han realizado una gran cantidad de experimentos en materiales superconductores empleando la técnica de tunelaje electrónico. La información que de ahí se ha obtenido, se ha convertido en una prueba experimental de la teoría de Bardeen, Cooper y Schrieffer (BCS).

El tunelaje electrónico es un fenómeno cuántico, que tiene como idea básica la existencia de una probabilidad distinta de cero de que una partícula atraviese una barrera de potencial. La probabilidad depende principalmente de la energía de la partícula y de las características de la barrera de potencial. Una manera de estudiar experimentalmente este fenómeno es mediante el uso de un dispositivo denominado *junta túnel*. Usualmente una junta túnel está formada por tres películas delgadas; un electrodo metálico, una capa de material aislante eléctrico y una segunda capa metálica llamada contraelectrodo (Fig. 1). Uno de los electrodos o ambos son el material sujeto de estudio. En cuanto a la capa aislante, la cual genera la barrera de potencial, es común obtenerla al formar un oxído metálico sobre la superficie del electrodo, lo cual se logra sometiendo el electrodo a una atmósfera oxidante. El espesor de la capa aislante debe ser menor de 100 Å para que la probabilidad de transición sea distinta de cero, y así el electrón atraviese la barrera de potencial.

Las variables experimentales relacionadas con los procesos electrónicos que se miden en una junta túnel para obtener información relevante son; la corriente electrónica Ique fluye de un electrodo a otro atravesando el aislante y el voltaje de polarización Vque se aplica a los electrodos para que fluya dicha corriente eléctrica. También es usual medir experimentalmente la conductancia diferencial o conductancia dinámica (dI/dV)en función del voltaje de polarización. Esta característica física, como se explica más adelante, está directamente relacionada con la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi, del electrodo en estudio.

El tunelaje electrónico puede ser explicado mediante un modelo semi-fenomenológico en una dimensión, que considera partículas independientes con una distribución de estados electrónicos dada por la función de Fermi  $f = [1 + exp(E - E_F)/k_BT]^{-1}$ [Giaever y Megerle, 1961]. En la figura 1 se presenta un esquema que representa en

15



Figura 1: a) Esquema de una junta túnel metal-aislante-metal polarizada. En el cuadro inferior se presenta un diagrama esquemático de una junta túnel a T=0 K, en donde se representa la barrera de potencial generada por el aislante de espesor d y los estados electrónicos (regiones obscuras) ocupados hasta la energía de Fermi  $E_F$  en cada electrodo. b) Los niveles de la energía de Fermi de cada electrodo se encuentran al mismo nivel cuando V=0. c) Para V diferente de 0 los niveles de Fermi se desplazan una cantidad eV, lo que produce una corriente electrónica.

términos de energía y posición una junta túnel a T = 0 K formada por electrodos metálicos. Cuando se tiene la junta túnel en la que el voltaje de polarización es cero, los niveles de Fermi  $(E_F)$  de cada electrodo se encuentran a la misma altura en la escala de energía, y por lo tanto, el flujo neto de electrones de un electrodo al otro es cero. Al aplicar un voltaje positivo al electrodo del lado derecho su nivel de Fermi se desplaza una cantidad eV (e es la carga del electrón y V el voltaje aplicado), con respecto al electrodo negativo. En esta condición se presenta un flujo de electrones del electrodo izquierdo al derecho, que da lugar a una corriente electrónica que depende de la probabilidad de tunelaje, de la existencia de electrones disponibles del electrodo del lado izquierdo y de los estados accesibles en el electrodo del lado derecho. Considerando la corriente electrónica que fluye de un electrodo a otro, y viceversa, la corriente neta en una junta túnel se expresa como [Parks, 1969; Tinkham, 1975]

$$I(V) = A \int_{-\infty}^{\infty} |M|^2 N_I(E) N_D(E + eV) [f(E) - f(E + eV)] dE, \qquad (1)$$

en donde  $N_{I,D}$  representan la densidad de estados electrónicos del electrodo del lado izquierdo y derecho respectivamente, M es la matriz de transferencia,  $|M|^2$  es proporcional a la probabilidad de transición de los electrones y A es una constante de proporcionalidad.

Dado que la corriente de tunelaje depende de la densidad de estados electrónicos, es importante el carácter electrónico del material empleado para formar los electrodos, en primera instancia se puede considerar si es un metal normal o un material superconductor. Desde este punto de vista se pueden proponer tres tipos de juntas túnel; i) cuando ambos electrodos son metales normales (MAM), ii) ambos son superconductores (SAS) y iii) cuando uno es un metal normal y el otro es superconductor (MAS).

Es de interés en esta tesis el estudio de juntas túnel del tipo MAS por lo que a continuación se determinará como es la corriente de tunelaje suponiendo que se tiene una junta de este tipo. Sin embargo, las mismas consideraciones se hacen para el caso de una junta túnel tipo SAS. Para determinar la corriente de tunelaje de una manera más simple se proponen las siguientes aproximaciones:

- La densidad de estados electrónicos del metal en el estado normal es constante. Esta aproximación puede justificarse si se considera que la densidad de estados electrónicos es una función suave de la energía, de tal manera que se puede tomar el nivel de Fermi como el nivel de cero en la energía.
- La densidad de estados electrónicos del material superconductor cambia al pasar del estado normal al estado superconductor.
- 3. Los elementos de la matriz de transferencia son independientes de la energía y del estado (normal o superconductor) en el que se encuentren los electrodos. Esta aproximación se justifica si se considera que la barrera de potencial es una función suave y que la función de onda electrónica se puede acoplar en las fronteras metal-aislante [Harrison, 1961].

Con base en las consideraciones anteriores la corriente de tunelaje en una junta MAS

se puede expresar como

$$I_{sn}(V) = A|M|^2 N_n \int_{-\infty}^{\infty} N_s(E) \left[f(E) - f(E + eV)\right] dE.$$
 (2)

Cuando los electrodos están en el estado normal, la ecuación anterior se reduce a la relación  $I_{nn} = G_{nn}V$ ; en donde la constante,  $G_{nn} = A|M|^2N_n(0)N_{sn}(0)$ , es la conductancia de la junta túnel; V aparece al integrar el término entre paréntesis de la ecuación 2. El término  $N_{sn}(0)$  representa la densidad de estados al nivel de Fermi del electrodo superconductor, pero en el estado normal.

Si se deriva la ecuación 2 con respecto al voltaje, se obtiene la conductancia diferencial

$$\frac{\mathrm{d}I_{sn}}{\mathrm{d}V} = G_{nn} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{N_s(E)}{N_{sn}(0)} \left[ -\frac{\delta f(E+eV)}{\delta(eV)} \right] dE.$$
(3)

Considerando el caso en que la junta túnel está a T = 0 K, el término entre paréntesis cuadrados tiene la forma de una Gaussiana, simétrica con respecto al máximo. La magnitud de esta función es proporcional a  $T^{-1}$ , por lo que a T = 0 K degenera en una función delta, y en este caso la ecuación 3 se reduce a

$$\left. \frac{\mathrm{d}I_{sn}}{\mathrm{d}V} \right|_{T=0} = G_{nn} \frac{N_s(E)}{N_{sn}(0)}.$$
(4)

Este resultado es de gran importancia, puesto que expresa que la conductancia diferencial de una junta túnel es proporcional a la densidad de estados electrónicos del electrodo en el estado superconductor. La ecuación 4 es un resultado general independiente de la forma de la densidad de estados electrónicos.

Desde el punto de vista de la teoría BCS, la densidad de estados electrónicos en un



Figura 2: Esquema de una junta túnel a T>0 con un electrodo en el estado normal y el otro en el estado superconductor. (a) Polarización cero. (b) Polarización distinta de cero. Las regiones obscuras representan estados electrónicos ocupados.

superconductor a T=0 K es

$$N_s(E) = N_{sn}(0) \operatorname{Re} \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}},\tag{5}$$

en donde  $2\Delta$  es la brecha energética que se abre en la densidad de estados electrónicos en el estado superconductor al nivel de la energía de Fermi. La conductancia diferencial de un superconductor tipo BCS, normalizada con la conductancia diferencial en el estado normal, se obtiene substituyendo la Ec. 5 en la 4 y normalizando;

$$\sigma_s|_{T=0} = \frac{1}{G_{nn}} \frac{\mathrm{d}I_{sn}}{\mathrm{d}V}\Big|_{T=0} = \begin{cases} \frac{|eV|}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} & para \ E > \Delta \\ 0 & para \ E < \Delta \end{cases}$$
(6)

La figura 2 representa esquemáticamente una junta túnel a una temperatura T > 0en donde un electrodo es un metal normal (lado izquierdo) y el contralelectrodo es un


Figura 3: a) Corriente de tunelaje en función del voltaje en una junta túnel. b) Conductancia diferencial en función del voltaje de una junta túnel. En ambos casos las curvas corresponden a una junta túnel con un electrodo superconductor, a T=0 K y T > 0 K.

material en el estado superconductor (lado derecho). En (a) está representada la junta túnel con polarización cero, en estas condiciones la corriente neta es cero debido a que el sistema está en equilibrio. Al aplicar una diferencia de potencial (Fig. 2(b)) los electrones del metal pueden pasar al superconductor, la energía que requieren depende de la temperatura y del voltaje aplicado.

El comportamiento cualitativo de la corriente de tunelaje así como de la conductancia diferencial normalizada, en función del voltaje, de una junta túnel con un electrodo en el estado superconductor se presentan en la figura 3. A temperatura del cero absoluto los estados electrónicos en un metal normal están ocupados hasta el nivel de Fermi, mientras que en un superconductor los estados se llenan hasta  $E_F - \Delta$ . En equilibrio térmico los niveles de Fermi están a la misma altura en energía. Al aplicar una diferencia de potencial menor que  $\Delta/e$ , los niveles de Fermi se desplazan uno respecto al otro. En estas condiciones no se presenta una corriente de tunelaje hasta que el voltaje de polarización alcanza un valor mayor o igual a  $\Delta/e$ . La ausencia de corriente de tunelaje se debe a que del lado derecho no existen estados accesibles para los electrones debido a la presencia de la brecha prohibida. Una vez que el voltaje es mayor que  $\Delta/e$ se produce la corriente de tunelaje que para valores de voltaje mayores se aproxima asintóticamente al comportamiento de una junta túnel en donde los electrodos están en el estado normal (Fig. 3a).

Para el caso en que T > 0, la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi en el metal normal se ve modificada por la temperatura (Fig. 2); algunos electrones son excitados térmicamente adquiriendo una energía mayor a  $E_F$ . Por otro lado, en el superconductor los electrones también son excitados térmicamente, pero se requiere una energía mayor que 2 $\Delta$  para que puedan alcanzar estados accesibles. En estas condiciones la corriente de tunelaje se presenta a voltajes de polarización menores que  $\Delta/e$  (Fig. 3).

El comportamiento descrito por las ecuaciones anteriores concuerda bastante bien con los resultados experimentales obtenidos en una gran variedad de metales y aleaciones superconductoras, estos resultados representan una de las más importantes pruebas de la teoría BCS [Wolf, 1989]. Uno de los resultados de la teoría BCS relacionado con la brecha de energía prohibida, a  $T \ll T_C$ , es que la razón  $2\Delta/k_BT_C$ , es de 3.52. Se ha observado que muchos de los superconductores conocidos tienen el valor predicho por el modelo de BCS. Como se sabe, en el planteamiento del modelo de BCS se considera que la interacción atractiva entre los electrones que forman los pares de Cooper es débil, por lo que valores mayores a 3.52 se consideran que corresponden a un acoplamiento fuerte.

Otra consideración del modelo de BCS es que considera que la simetría de la función asociada al parámetro de orden es tipo s, lo cual está asociado con el hecho de que la superficie de Fermi es isotrópica. Los compuestos superconductores denominados no convencionales, como son los fermiones pesados y las cerámicas superconductoras de alta  $T_c$ , generalmente tienen una superficie de Fermi compleja resultado de su alta anisotropía. Una de las características que pueden presentar debido a la anisotropía es la presencia de nodos o líneas, en algunas regiones de la superficie de Fermi, en donde la brecha prohibida no se forma. Estas características complican la explicación de su comportamiento en términos del modelo de BCS.

## II.2 Espectroscopía de contacto puntual

Es bien conocido que el comportamiento eléctrico de los metales cumple con la ley de Ohm (V = RI), y que el origen de la resistencia eléctrica es debido a los procesos de dispersión resultado de la interacción entre los electrones y los iones, defectos e impurezas que se encuentran en el metal. Las interacciones pueden considerarse de dos tipos; elásticas e inelásticas. Estas interacciones suceden cada vez que un electrón recorre una distancia promedio denominada *camino libre medio l*, que puede expresarse, según la regla de Matthiessen, como;  $l^{-1} = l_e^{-1} + l_i^{-1}$ , en donde  $l_i$  es el camino libre medio inelástico y  $l_e$  el elástico.

El comportamiento lineal descrito por la ley de Ohm para la relación I(V) en los metales, se ve fuertemente modificado si se consideran dos regiones metálicas separadas por una capa aislante que tiene un orificio en donde las dos regiones metálicas están unidas (Fig.5(a)). En este tipo de dispositivo, conocido como contacto puntual CP, la relación I(V) es no lineal, como se puede observar en la figura 5(b) que muestra el comportamiento de un CP de cobre. En la misma figura se presenta la curva dV/dIcomo función del voltaje en la cual se observa claramente el comportamiento no lineal de I(V). La Fig. 5(c) representa la segunda derivada del voltaje en función de la corriente  $(d^2V/dI^2)$  como función del voltaje. La estructura observada a 17 mV y 27 mV corresponde a energías típicas de dos modos fonónicos del cobre; por lo tanto se considera que esta característica está directamente relacionada con los modos fonónicos de la estructura del metal [Jansen *et al.*, 1980]. La observación directa de este tipo de estructura con la técnica de CP le da el carácter de técnica espectroscópica.

Como se verá más adelante, el comportamiento no lineal así como la observación de los modos fonónicos del material en estudio, depende fuertemente de la relación existente entre el diámetro del orificio y el camino libre medio electrónico.

Existen diferentes métodos para formar un CP (Fig. 4); el primer método consiste en hacer una unión túnel tipo metal-aislante-metal en donde la región aislante tiene un canal por donde los metales se conectan. Este tipo de dispositivos dió origen a la técnica de CP [Yanson, 1974]. Otro método consiste en poner en contacto una muestra metálica y una punta muy afilada. Este caso es el precedente del microscopio de tunelaje



Figura 4: Diferentes métodos para formar un contacto puntual. a) Junta túnel en corto circuito. b) Contacto formado empleando una ahuja. c) Contacto formado colocando dos muestras unidas en dos aristas.



Figura 5: a) Esquema de un contacto puntual en donde se ilustran las posibles trayectorias electrónicas que contribuyen a la corriente. b) Gráfica de la corriente vs Voltaje y de la resistencia diferencial dV/dI vs el voltaje de polarización de un contacto puntual de cobre. c) Derivada de la resistencia diferencial en función del voltaje en donde se puede observar estructura que se puede relacionar con modos fonónicos del cobre.

de barrido, con el cual se puede hacer también espectroscopía de CP. Finalmente, se pueden emplear dos pedazos de material y unirlos en bordes muy "afilados", de tal forma que la región de contacto sea muy pequeña.

Los contactos puntuales se pueden caracterizar mediante la relación que existe entre el radio del contacto a y el camino libre medio de los electrones. Desde este punto de vista se pueden definir tres regímenes:

 Cuando l/a ≫ 1 el contacto está en el límite balístico o de Sharvin. En este régimen se obtiene información directa de la dispersión electrónica debida a los modos de vibración de la red atómica, esto es, de los modos fonónicos del material. Esta característica es observada directamente al medir la derivada de la resistencia diferencial vs el voltaje. En este régimen la resistencia del contacto a V = 0 se expresa como

$$R_s = \frac{4\rho l}{3\pi a^2},\tag{7}$$

en donde  $\rho$  es la resistividad del material en estudio.

2. El límite térmico o de Maxwell se presenta cuando l/a ≪ 1. En este régimen la mayor parte de la energía de los electrones se disipa en forma de energía térmica en el área del contacto, lo cual lleva a un calentamiento del mismo. Se puede mostrar [Duif et al., 1989] que la temperatura T<sub>h</sub> en el centro del contacto cumple la relación

$$T_h^2 = T_b^2 + \frac{V^2}{4L},$$
(8)

en donde  $T_b$  es la temperatura del baño en K, L es el número de Lorentz (2.45x10<sup>-8</sup> W $\Omega$ K<sup>-2</sup>) y V es el voltaje aplicado expresado en mV. Debido al calentamiento de la región de contacto, la característica de d<sup>2</sup>V/dI<sup>2</sup> en función de V se comporta como la derivada de la resistencia en función de la temperatura. De hecho la curva de dV/dI vs V se puede escalar con la curva de la resistencia en función de la temperatura. De hecho la curva de dV/dI vs V se puede escalar con la curva de la resistencia en función de la temperatura.

$$R_{_{M}}=\frac{\rho}{2a}.$$

3. Se puede examinar el caso intermedio o régimen difuso, en donde se considera que l<sub>e</sub>/a ≪ 1, en donde l<sub>e</sub> es el camino medio libre elástico. También se debe cumplir que la longitud de difusión λ = √l<sub>i</sub>l<sub>e</sub> < a, en donde l<sub>i</sub> es el camino libre inelástico. En este régimen la estructura debida a fonones se reduce en intensidad en la curva característica d<sup>2</sup>V/dI<sup>2</sup>. La resistencia del contacto en este régimen queda expresada por la ecuación de interpolación [Wexler, 1966];

$$R = \frac{4\rho l}{3\pi a^2} + \frac{\rho \Gamma(K)}{2a}.$$
(9)

En esta ecuación K = l/a es el número de Knudsen y  $\Gamma(K)$  es una función suave que varía entre 1 y 0.69, cuando  $K \to 0$  o  $K \to \infty$  respectivamente [Wexler, 1966].

Las ecuaciones anteriores permiten determinar el radio del contacto si se conoce la resistencia eléctrica del contacto, que se puede medir experimentalmente, la resistividad y el camino libre medio de los electrones del material en estudio.

Una solución más general de este problema se tiene al resolverlo con la ecuación de transporte de Boltzmann [Jansen *et al.*, 1980]. La ecuación se resuelve por un método iterativo en donde la solución de orden cero reproduce el resultado obtenido para la resistencia de Sharvin (Ec.7). Este término representa la contribución electrónica debida a electrones que no son dispersados al pasar de un lado a otro del contacto.

La solución a primer orden contiene la contribución de los electrones que son dispersados inelásticamente al pasar de un lado al otro del contacto. Los electrones que regresan a la parte del contacto, de donde salieron inicialmente, contribuyen negativamente a la corriente. Dado que este término depende de la energía, da lugar al comportamiento no lineal de I(V) observado en los CP. La solución a primer orden queda expresada como [Kulik *et al.*, 1977; Jansen *et al.*, 1980; Duif *et al.*, 1989]

$$I^{(1)} = -\frac{2\pi e}{\hbar} \Omega_{ef} N(0) \int_0^{eV} d\varepsilon \int_0^{\varepsilon} d\varepsilon' S(\varepsilon - \varepsilon'),$$

en donde N(0) es la densidad de estados al nivel de Fermi,  $\Omega_{ef}$  es el volumen efectivo en el cual la dispersión electrónica inelástica contribuye a la corriente,  $S(\varepsilon)$  es una función espectral que es inversamente proporcional al tiempo de relajación de los electrones con energía eV por arriba del nivel de Fermi.

Una vez que se conoce la expresión de la corriente como función del voltaje se puede obtener que la conductancia diferencial se expresa como;

$$\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}V} = \frac{1}{R_s} - e^2 a^3 N(0) \frac{2\pi}{\hbar} \int_0^{eV} S(\varepsilon) d\varepsilon.$$
(10)

La segunda derivada de la corriente con respecto al voltaje se expresa como;

$$\frac{1}{R_S^3} \frac{\mathrm{d}^2 V}{\mathrm{d}I^2} = -\frac{\mathrm{d}^2 I^{(1)}}{\mathrm{d}V^2} = \frac{2\pi e^3}{\hbar} \Omega_{ef} N(0) S(eV).$$

El resultado expresado en la ecuación anterior es de suma importancia, ya que expresa que la segunda derivada de la corriente electrónica con respecto al voltaje, en un contacto puntual, es directamente proporcional a la función espectral. La función  $S(\varepsilon)$ contiene la información relacionada con los procesos de dispersión inelásticos que sufren los electrones al pasar de un lado al otro del contacto. Para el caso de la interacción electrón-fonón  $S(\varepsilon)$  es la bien conocida función acoplada de Eliashberg  $\alpha^2 F(\omega)$ . La técnica de CP ha sido ampliamente utilizada en la obtención del espectro fonónico de metales normales [Yanson, 1983]. Sin embargo, es posible aplicar esta técnica para estudiar procesos electrónicos inelásticos que tengan un origen diferente al fonónico.

## II.3 Modelo de Blonder, Tinkham y Klapwijk

En las dos secciones anteriores se presentaron los modelos para explicar como es la curva característica I vs V en una junta túnel y en un contacto puntual, hay que hacer notar que en el estudio de dispositivos reales, el comportamiento de I vs V puede resultar más complicado que el descrito.

En 1982 Blonder, Tinkham y Klapwijk (BTK) proponen un modelo unidimensional con el cual describen el comportamiento de I vs V, en base a un parámetro relacionado con una barrera de potencial en la interfaz de uniones metal-superconductor (N-S). El parámetro asociado a la barrera permite estudiar las curvas I(V) cuando la unión cambia de ser un contacto metálico a ser una junta túnel.

Una de las consideraciones del modelo es proponer un esquema de tipo semiconductor generalizado, muy sencillo, para representar al material en el estado superconductor (figura 6) [Blonder *et al.*, 1982]. Además considera que el potencial repulsivo  $(H\delta(x))$ localizado en la interfaz N-S toma en cuenta, con un sólo parámetro, cualquier dispersión en la interfaz. Esto significa que este potencial puede representar el efecto de una capa de óxido en el contacto puntual, un desorden localizado en el cuello de un micropuente, o la barrera aislante que se coloca en una junta túnel.

La determinación de la expresión para la corriente electrónica que fluye en la unión metal-superconductor es similar a la presentada en las secciones anteriores; hay que considerar los estados electrónicos disponibles y accesibles en ambos lados del contacto. El resultado final del modelo está contenido en la determinación de la corriente total, en función de la energía de la excitación aplicada a la unión bajo consideración:

$$I_{SN} = 2N(0)ev_{\rm F}A_r \int_{-\infty}^{\infty} [f_0(E - eV) - f_0(E)][1 + A(E) - B(E)]dE, \qquad (11)$$

en esta ecuación  $A_r$  es el área efectiva de la región de contacto y  $f_0$  es la función de Fermi. En el caso en que los dos metales se encuentran en el estado normal (A = 0) la ecuación 11 recupera la forma de la ley de Ohm. Los términos A(E) y B(E) corresponden a la probabilidad de que un electrón sea transmitido ó reflejado.

Las probabilidades de transición las obtienen mediante las ecuaciones de Bogoliubov [Blonder *et al.*, 1982], en donde el parámetro adimensional  $Z = H/\hbar v_F$  representa la intensidad de la barrera. Las expresiones que obtienen para los coeficientes de reflexión y transmisión, para diferentes condiciones, se presentan en la tabla I. Los coeficientes se determinaron considerando el sistema metal-superconductor en estado de equilibrio, y suponiendo que un electrón va del metal normal al superconductor ( punto O en la figura 6) con una energía mayor a la brecha prohibida del superconductor, además de las condiciones de frontera que permitan conectar la función de onda de un lado y del otro de la interfaz. Las probabilidades de transición determinadas en este problema son las siguientes:

- A(E) representa la probabilidad de que el electrón incidente en la interfaz sufra una reflexión de tipo Andreev. Este tipo de reflexión da lugar a que el electrón incidente sea reflejado como un hueco en el otro lado de la superficie de Fermi, mientras que se transmite un par de electrones (par de Cooper) al condensado en el superconductor. El punto marcado con A en la figura 6 representa el hueco resultante en este proceso.
- B(E) es la probabilidad de que el electrón sea reflejado, se representa en la figura 6 con el punto colocado en  $-q^+$ .
- C(E) es la probabilidad de que el electrón atraviese la interfaz y llegue a un estado permitido en el superconductor, con vector de onda equivalente,  $q^+ \rightarrow k^+$ .
- D(E) probabilidad de transmisión de que un electrón que inicialmente tiene un vector de onda dado, pase la interfaz y llegue a un estado con vector de onda de signo contrario,  $q^+ \rightarrow -k^-$ .

Tabla I: Coeficientes de transmisión y reflexión. A da la probabilidad de que un electrón sufra una reflexión de Andreev, *B* reflexión ordinaria, *C* transmisión sin cruce de bandas, y D transmisión con cruce de bandas.  $\gamma = [u_0^2 + Z^2(u_0^2 - v_0^2)]^2$ ,  $u_0^2 = 1 - v_0^2 = \frac{1}{2}\{1 + [(E^2 - \Delta^2)/E^2]^{1/2}\}$ , y  $N_s(E) = (u_0^2 - v_0^2)^{-1}$ .

	A	В	C	D
Estado Normal	0	$\frac{Z^2}{1+Z^2}$	$\frac{1}{1+Z^2}$	0
Forma general				
$E < \Delta$	$rac{\Delta^2}{E^2+(\Delta^2-E^2)(1+2Z^2)^2}$	1 - A	0	0
$E > \Delta$	$\frac{u_0^2 v_0^2}{\gamma^2}$	$\frac{(u_0^2 - v_0^2)^2 Z^2 (1 + Z^2)}{\gamma^2}$	$\frac{u_0^2(u_0^2-v_0^2)(1+Z^2)}{\gamma^2}$	$rac{v_0^2(u_0^2-v_0^2)Z^2}{\gamma^2}$
Z = 0				
$E < \Delta$	1	0	0	0
$E > \Delta$	$\frac{v_0^2}{u_0^2}$	0	1 - A	0
$Z^2(u^2 - v^2) \gg 1$				
$E < \Delta$	$\Delta^2 \over 4Z^2(\Delta^2 - E^2)$	1 - A	0	0
$E > \Delta$	$\frac{u_0^2 v_0^2}{Z^4 (u_0^2 - v_0^2)^2}$	$1 - rac{1}{Z^2(u_0^2 - v_0^2)}$	$\frac{u_0^2}{Z^2(u_0^2-v_0^2)}$	$\frac{v_0^2}{Z^2(u_0^2-v_0^2)}$



Figura 6: Diagrama esquemático de energía en función del vector de onda de una unión metal normal-superconductor. Las letras corresponden a las posibles transiciones electrónicas descritas en el texto. Los círculos vacíos representan huecos y los negros, electrones.

Las probabilidades de transmisión de electrones que van del superconductor al metal difieren únicamente en la densidad de estados, respecto a las probabilidades cuando el electrón va del metal normal al superconductor, de tal forma que por ejemplo;  $C'(E)N_s(E) = C(E)$ , en donde  $N_s(E)$  es la densidad de estados electrónicos en el superconductor. Es importante mencionar que por conservación de probabilidad

$$A(E) + B(E) + C(E) + D(E) = 1,$$

condición que permite expresar la ecuación 11 únicamente en términos de A(E) y B(E).

La figura 7 a muestra curvas de I vs V, resultado de cálculos numéricos empleando la

ecuación 11, con T = 0 K, en donde se puede apreciar el efecto que causa el parámetro Z. La interpretación del parámetro Z en términos de cantidades medibles, en una unión N-S, está relacionada con el estado normal mediante la relación;  $R_n = R_0(1 - Z^2)$ , en donde  $R_n$  es la resistencia eléctrica del contacto en el estado normal o a valores de voltajes altos, y  $R_0$  es la resistencia del contacto a voltaje igual a cero. En la misma gráfica, la línea punteada representa el caso en donde los componentes del contacto son metales en el estado normal. El hecho de que algunas curvas se encuentren por arriba del comportamiento lineal, cuando Z es pequeña, se debe principalmente a las reflexiones de Andreev que producen una corriente en exceso [Blonder *et al.*, 1982; Blonder y Tinkham, 1983].

En la figura 7b se muestran curvas de la conductancia diferencial dI/dV como función del voltaje, calculadas para diferentes valores de Z a una temperatura de 0 K. Como se puede observar, la curva que se obtiene cuando Z = 50 muestra el comportamiento típico de una junta túnel con un electrodo en el estado superconductor. También es claro que se puede considerar una variación continua, dependiente de Z, que va del límite de un contacto metálico (Z = 0) al de una junta túnel ( $Z \gg 0$ ). Otra característica de interés que se puede observar de manera clara, en la conductancia diferencial dI/dV, es la presencia de la brecha prohibida superconductora. Un punto que vale la pena hacer notar es que para el caso en que Z = 0 la conductancia diferencial a  $V \leq \Delta$  es el doble de la conductancia a voltajes mayores que  $\Delta$ . Esta característica es consecuencia directa de la corriente en exceso causada por las reflexiones de Andreev.

Finalmente, se puede comentar que este modelo se puede emplear, en algunos casos,





Figura 7: a) Curvas de I vs V calculadas a T = 0 K para diferentes valores del parámetro Z. b) Conductancia diferencial normalizada en función del voltaje, calculada para diferentes valores de Z.

-

36

para ajustar resultados experimentales con el fin de analizar las diferentes formas de las curvas I(V) y determinar la brecha de energía prohibida superconductora en uniones metal-superconductor.

## II.4 Efecto Kondo y red de Kondo

Uno de los problemas en estudio, en la década de 1930, fue el comportamiento de la resistencia eléctrica como función de la temperatura en compuestos metálicos con impurezas magnéticas diluidas; generalmente elementos con capa electrónica 3d, 4f y 5fparcialmente llena. La curva experimental de la resistividad ( $\rho$ ) eléctrica como función de la temperatura muestra un mínimo a temperaturas de entre 10 K y 20 K. A temperaturas menores a la temperatura,  $T_m$ , asociada al mínimo en resistividad, la resistividad aumenta de forma logarítmica ( $\rho \sim -\ln T$ ), a diferencia del comportamiento típico de un metal,  $\rho(T) \sim T^5$ , a temperaturas de ese orden.

En el año de 1964 Jun Kondo mostró que el aumento de la resistencia se debía a la dispersión que sufren los electrones de conducción al interaccionar con los momentos magnéticos localizados de las impurezas magnéticas. El resultado lo obtiene mediante un tratamiento perturbativo a segundo orden de la aproximación de Born al problema de la dispersión por una impureza, descrita por el hamiltoniano  $\mathcal{H}_{s-f} = -J\mathbf{S} \cdot \mathbf{s}$ , en donde s es el espín del electrón de conducción, S es el espín de la impureza y J es la constante de intercambio.

En el caso en que se tiene un acoplamiento antiferromagnético (J < 0), el modelo de Kondo diverge cuando la temperatura se aproxima a una temperatura característica llamada temperatura de Kondo  $T_K$  que se expresa como:

$$T_K \sim \frac{1}{N(E_F)} \exp\left(-\frac{1}{JN(E_F)}\right),\tag{12}$$

en donde  $N(E_F)$  es la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi.

Cuando la temperatura del sistema se aproxima a  $T_K$  ocurre una resonancia, causada por un proceso de interacción de muchos cuerpos, que produce que la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi aumente notablemente, con un ancho de  $2k_BT_K$  (Fig. 8). Esta resonancia se conoce como resonancia de Abrikosov-Suhl (AS) [Abrikosov, 1965; Suhl, 1965]. La amplitud de la resonancia es inversamente proporcional al ancho de la banda ( $\Delta_I$ ) 4f/5f, debido a la hibridización entre los electrones de conducción y los electrones f. Por otro lado, el ancho de la resonancia es mucho menor que la energía del nivel de Fermi. En términos de temperatura el nivel de Fermi en elementos con bandas s ó d es del orden de  $10^4 - 10^5$  K (1-10 eV), mientras que en un sistema con impurezas magnéticas  $T_K \sim 0.1 - 10$  K. Esta característica permite pensar en la posibilidad de incrementar la amplitud de la resonancia de AS si se incrementa el número de impurezas.

La resonancia de Abrikosov-Suhl ocurre después de un cambio progresivo entre un régimen de interacción débil entre los electrones de conducción y las impurezas magnéticas a  $T \gg T_K$ , y un régimen de acoplamiento fuerte a  $T \leq T_K$ . En el caso en que el acoplamiento es fuerte y el espín de la impureza es S=1/2, sin considerar la estructura orbital, el acoplamiento se produce cuando los electrones de conducción



Figura 8: Esquema de la densidad de estados electrónicos de un sistema metálico con impurezas magnéticas. El pico a  $E_F$  es resultado de la resonancia Kondo o de Abrikosov-Suhl.

apantallan el momento magnético de las impurezas, produciendo una disminución progresiva del magnetismo generado por las impurezas.

Para  $T \ll T_K$ , una vez que los electrones apantallan completamente los momentos magnéticos de las impurezas la descripción física de este sistema se reduce a la de un líquido de Fermi. En estas condiciones la resistividad en función de la temperatura pierde su comportamiento logarítmico, pasando a ser de forma cuadrática,

$$\rho(T) = \rho_0 \left[ 1 - D \left( \frac{T}{T_K} \right)^2 \right]$$

en donde  $\rho_0$  es la resistencia residual y D es una constante.

Si el número de iones magnéticos se incrementa hasta formar una red de impurezas magnéticas, embebidas en el metal, se tiene un sistema conocido como una red de Kondo. En este tipo de sistemas se presenta una competencia entre las interacciones que dan lugar al efecto Kondo y las interacciones de intercambio indirecto entre dos iones magnéticos. El segundo tipo de interacción se conoce como interacción de Ruderman, Kittel, Kasuya y Yosida (RKKY).

El modelo de RKKY propone que la magnetización inducida alrededor de un ion magnético es oscilatoria y que está formada por los espines de los electrones de conducción, polarizados por el momento magnético del ion. La oscilación tiene un vector de onda  $q = 2k_F$  y decae a distancias grandes como  $r^{-3}$ , en donde r es la distancia desde la impureza magnética a la posición del electrón considerado. Este es el mecanismo que permite la existencia de un acoplamiento entre los momentos magnéticos de dos impurezas adyacentes [Ziman, 1972].

La intensidad de la interacción indirecta RKKY entre impurezas, está caracterizada por una energía;  $E_{RKKY} = J^2 N(E_F)$ . Como se puede ver, la expresión para la energía en el caso Kondo y el caso RKKY son muy diferentes. En el primer caso la constante de acoplamiento está elevada al cuadrado, mientras que en el segundo, aparece en el argumento de una exponencial (ecuación 12). La constante de acoplamiento depende de la hibridación entre la posición del nivel de los electrones f y del nivel de los electrones de conducción y se expresa como [Brandt y Moshchalkov, 1984],

$$J = \frac{V_{s-f}}{E_F - E_f}$$

en donde  $V_{s-f}$  es el nivel de hibridación. La ecuación anterior se cumple cuando la energía de la interacción coulombiana de dos electrones con espín opuesto es mucho

mayor a  $V_{s-f}$  y a  $E_F - E_f$ .

Si se consideran las expresiones de la energía para el efecto Kondo y la interacción RKKY, y se supone que la magnitud de la constante de acoplamiento es pequeña, la energía asociada al efecto Kondo sería despreciable al compararla con  $E_{RKKY}$ . En este caso se presenta un ordenamiento magnético a  $T \sim T_{RKKY} \gg T_K$ , debido al congelamiento de los momentos magnéticos de los iones 4f/5f, que ya no participan en el proceso de invertir los espines de los electrones para dar lugar al efecto Kondo.

El caso en el que el efecto Kondo prevalece se tiene cuando J es grande, lo cual es de esperarse si  $E_F - E_f$  es pequeña, esto es, si los electrones f se encuentran cerca de la banda de conducción. Si estas condiciones se cumplen y además la resonancia de AS se presenta, se tiene un sistema en donde el efecto Kondo se presenta a una temperatura  $T_K \gg T_{RKKY}$ , lo cual se requiere para evitar la transición magnética que se da con la interacción RKKY.

Ejemplos de este tipo de sistemas son los compuestos intermetálicos que tienen elementos con capas 4f y 5f (Ce y U), conocidos como fermiones pesados.

## II.5 Propiedades físicas del URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>

Los Fermiones Pesados (FP), son compuestos intermetálicos en donde uno de sus elementos constituyentes es una tierra rara o un actínido (principalmente Cerio y Uranio) con capa electrónica 4f o 5f parcialmente llena. Estos compuestos pueden ser considerados como una red de iones f, embebidos en un mar de Fermi de electrones de conducción (s, p, d). Su comportamiento físico es muy interesante ya que a tempe-

raturas elevadas los electrones f se comportan como si estuvieran localizados. Al enfriar el material algunos pasan a ser electrones itinerantes que forman un estado "metálico". En el caso de FP que presentan ordenamiento magnético, los espines de los electrones fque están localizados se orientan espontáneamente formando el estado magnético. Los electrones que forman el estado "metálico" tienen una energía que es algunos órdenes de magnitud menor que los electrones en un metal normal, por lo que dada la energía en el modelo del electrón libre  $(E(k) = \hbar^2 k^2/2m^*)$ , y considerando que el vector de onda es similar en ambos sistemas se tiene que la masa efectiva  $(m^*)$  del electrón debe ser varios órdenes de magnitud mayor que la masa del electrón libre. Esta característica es la que les confiere el nombre genérico de Fermiones Pesados o Electrones Pesados. Los valores estimados para la masa de los fermiones pesados varía entre 100 y 1000 veces la masa del electrón libre. En la tabla II se presenta una lista de algunos FP, en donde se indica el tipo de ordenamiento, la temperatura asociada al ordenamiento y el coeficiente ( $\gamma$ ) del término proporcional a la temperatura del calor específico.

La variedad de procesos físicos que se presentan en los FP entre temperaturas del orden de mK y temperatura ambiente permite definir, para cada uno de los FP, una temperatura característica denominada temperatura de coherencia  $T^*$ , que puede tomar valores entre 10 K y 100 K. Esta temperatura se determina como la temperatura en la cual las propiedades físicas de estos compuestos sufren un cambio dramático [Zwicknagl, 1992], que en principio, se correlaciona con el máximo que se presenta en la susceptibilidad magnética en función de la temperatura  $\chi(T)$ .

La diferencia en las propiedades físicas que se observan en los FP a temperaturas

**Tabla** II: Temperatura de ordenamiento de algunos fermiones pesados. AFM antiferromagnético, SC superconductor y  $\gamma$  es el coeficiente del término lineal en el calor específico. La temperatura de los sistemas que no presentan ordenamiento es la mínima a la que se han medido.

Fermión	Tipo de	Temperatura de	$\gamma(0)$
Pesado	ordenamiento	ordenamiento (K)	$(mJ/mol K^2)$
$UAuPt_4$	Ninguno	0.15	725
$CeAl_3$	Ninguno	0.02	1620
$\rm CeCu_6$	Ninguno	0.02	1300
UAl <sub>2</sub>	Ninguno	0.02	142
UCu <sub>5</sub>	AFM	15.2	>250
$U_2 Zn_{17}$	AFM	9.7	500
UCd <sub>11</sub>	AFM	5.0	840
$U_{0.97}Th_{0.03}Be_{13}$	AFM (SC)	0.4 (0.6)	~1100
$\mathrm{URu}_2\mathrm{Si}_2$	AFM (SC)	17.5 (1.5)	180
$\mathrm{UNi}_2\mathrm{Al}_3$	AFM (SC)	4.6 (1.0)	120
$UPd_2Al_3$	AFM (SC)	15.0 (2.0)	150
UBe <sub>13</sub>	SC	0.9	1100
$CeCu_2Si_2$	SC	0.65	1000
UPt <sub>3</sub>	SC	0.50	450

mayores y menores de  $T^*$  resultan de la competencia entre dos procesos que están mediados por los electrones de conducción; el efecto Kondo y la interacción de intercambio indirecto ó interacción de RKKY que hay entre los iones magnéticos.

En general se espera que  $T_K < T^*$ , sin embargo en algunos casos estas dos temperaturas pueden coincidir.

Para el intervalo de temperatura en donde  $T \gg T^*$  los FP se comportan como un sistema ordinario en donde la masa de los electrones de conducción es la masa del electrón libre, y los electrones de la banda f de la tierra rara o del actínido están localizados. El carácter magnético está determinado principalmente por los electrones de la capa fde las tierras raras o de los actínidos, siendo la susceptibilidad magnética en función de la temperatura del tipo Curie-Weiss ( $\chi(T) = C/(T + \Theta_{CW})$ ), con temperaturas de Curie-Weiss ( $\Theta_{CW}$ ) negativas, lo cual indica que el ordenamiento magnético puede ser antiferromagnético. Los momentos magnéticos efectivos  $(\mu_{ef})$  que se deducen de la constante de Curie, en su mayoría son muy parecidos al momento efectivo del átomo libre de la tierra rara o del actínido. Por ejemplo, el Ce tiene  $\mu_{ef} = 2.54 \ \mu_B$ , mientras que en el compuesto CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> se obtiene  $\mu_{ef} = 2.62 \ \mu_B$ , determinado de medidas de  $\chi(T)$  [Stewart, 1984]. En la figura 9 se muestra  $\chi^{-1}(T)$  medida en el UBe<sub>13</sub> en donde se puede observar un comportamiento lineal, para temperaturas mayores de 100 K, que puede ser interpretado como un comportamiento Curie-Weiss con  $\Theta_{CW}$  = -70 K y un momento efectivo  $\mu_{ef} = 3.08 \ \mu_{B}$ , mientras que el momento efectivo del Uranio trivalente es de 3.63  $\mu_B$  y del tetravalente es de 3.58  $\mu_B$  [Stewart, 1984].

Otra característica física de los FP que presenta un comportamiento anómalo, con



Figura 9: Inverso de la susceptibilidad magnética del UBe<sub>13</sub> en función de la temperatura. Observe la región lineal en donde el comportamiento es tipo Curie-Weiss [Stewart, 1984].

45

respecto a los metales nobles, es la resistividad eléctrica  $\rho$ . Los valores de  $\rho$  a temperatura ambiente son del orden de 100  $\mu\Omega$  cm, mientras que en metales ordinarios son de 1 a 10  $\mu\Omega$  cm. Como función de la temperatura  $\rho(T)$  presenta una pendiente negativa entre temperatura ambiente y un valor máximo que puede ser hasta de 250  $\mu\Omega$  cm [Fisk *et al.*, 1986]. La excepción a este tipo de comportamiento es el UPt<sub>3</sub> que presenta una pendiente positiva. La diferencia en el comportamiento de  $\rho(T)$ , entre un metal ordinario y un FP, se debe a la dispersión que sufren los electrones de conducción cuando interaccionan con los momentos magnéticos asociados a los electrones f, que se encuentran localizados.

En el intervalo de temperaturas bajas  $T \ll T^*$ , el comportamiento de los FP es aún más interesante que el descrito en los párrafos anteriores. Como ya se mencionó  $\chi(T)$  es de tipo Curie-Weiss para temperaturas altas. A temperaturas menores la susceptibilidad alcanza un valor máximo y luego disminuye hasta hacerse prácticamente constante. El hecho de que  $\chi$  sea independiente de la temperatura indica un comportamiento paramagnético, como sucede en un metal ordinario, con la diferencia que en los FP la susceptibilidad es dos órdenes de magnitud mayor a la de un metal [Fisk *et al.*, 1988]. Como se muestra en la tabla II algunos de los FP presentan un ordenamiento antiferromagnético y otros superconductividad, además del ordenamiento magnético. En el caso de los FP que presentan superconductividad y ordenamiento magnético se observa que la transición antiferromagnética se presenta, por lo general, a una temperatura mayor que la transición superconductora, la excepción es el compuesto U<sub>0.97</sub>Th<sub>0.13</sub>Be<sub>13</sub> en el cual se invierte el orden de aparición de las transiciones. El calor específico C es una característica física que permite obtener información del comportamiento electrónico y fonónico en los materiales. El C de un metal se puede expresar como la suma de dos contribuciones;

$$C = \gamma T + \beta T^3,$$

en donde el término lineal en T es la contribución electrónica, el segundo término es la contribución debida a los fonones,  $\gamma$  y  $\beta$  son constantes características del material.

El calor específico de los fermiones pesados es una característica física poco común. Se ha observado que la contribución electrónica al calor específico, a temperaturas bajas, es del orden de J/mol K mientras que en un metal es de unos cuantos mJ/mol K. Un ejemplo claro de esto son los valores del coeficiente del término lineal del calor específico  $(\gamma)$  de 1.3 J/mol K<sup>2</sup> observado en el CeCu<sub>5</sub> y de 1 J/mol K<sup>2</sup> en el CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, valores mucho mayores que el valor reportado para el cobre  $\gamma$ (Cu)=0.7 mJ/mol K<sup>2</sup>. Estos valores tan grandes se deben a una alta densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi, causada principalmente por una fuerte interacción electrón-electrón [Rauchschwalbe, 1987] que da origen a la resonancia de AS. Esta dependencia puede observarse en la expresión

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

de donde se puede observar su proporcionalidad con la masa efectiva electrónica al substituir la densidad de estados al nivel de Fermi,

$$\gamma = \frac{1}{3} \left(\frac{k_B}{\hbar}\right)^2 m^* k_F.$$

La figura 10 muestra el calor específico medido en el CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>; en a) se presenta C(T)/T a temperaturas bajas, en donde se observa la transición superconductora a una temperatura aproximada de 0.6 K. En c) se presenta C(T)/T versus  $T^2$  para temperaturas altas, de una muestra que no es superconductora, en donde se puede ver que  $C \propto T^3$ . En la figura 10b se muestra la región de temperaturas bajas en donde la extrapolación a T = 0, del comportamiento lineal, da el valor de  $\gamma(0)$ .

Una característica importante en los materiales superconductores es la razón

$$\frac{C_{es} - C_{en}}{C_{en}} = 1.43,$$

en donde  $C_{es}$  y  $C_{en}$  son los calores específicos electrónicos a la temperatura crítica superconductora  $T_C$ , en el estado superconductor y el estado normal respectivamente. Según el modelo de BCS dicha razón es constante y toma el valor de 1.43. En la tabla III se presentan algunos valores, reportados en la literatura, del cambio del calor específico a la  $T_C$  de varios de los fermiones pesados superconductores. Como se puede observar de la tabla, los valores reportados son diferentes a la constante obtenida en el modelo de BCS.

Regresando a la Tabla II, se puede ver que existen varios compuestos que presentan superconductividad y antiferromagnetismo. Uno de estos, el URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, se ha estudiado ampliamente debido a que presenta características físicas muy interesantes.

El URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> se forma en una estructura cristalina del tipo tetragonal centrada en el cuerpo, como se puede observar en la figura 11a. Los parámetros de red asociados son a = 4.124 Å y c = 9.582 Å [Broholm *et al.*, 1987].



Figura 10: Calor específico del CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> en función de la temperatura. a) Anomalía asociada a la transición superconductora a 0.6 K. b) Extrapolación de la región lineal a temperaturas bajas. c) Comportamiento lineal asociado a la contribución de los fonones al calor específico [Stewart, 1984].

Compuesto	$T_C$ (K)	$\Delta C/C_{en}$	Referencia
$CeCu_2Si_2$	0.53	1.4	[Stewart, 1984]
UBe <sub>13</sub>	0.88	1.36	[Stewart, 1984]
UPt <sub>3</sub>	0.43	1.36	[Stewart, 1984]
URu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	1.2	0.8	[Maple <i>et al.</i> , 1986]
	0.83	1.4	[Ramirez et al., 1991]
	1.2	1.6	[Knetsch et al., 1992]
$\mathrm{UPd}_2\mathrm{Al}_3$	2	1.48	[Caspary et al., 1993]
UNi <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	1	0.40	[Geibel et al., 1991]

Tabla III: Cambio en el calor específico a la temperatura crítica de algunos fermiones pesados superconductores.  $\Delta C = C_{es} - C_{en}$ , diferencia entre el calor específico electrónico en el estado superconductor y en el estado normal a la  $T_C$ .

En este compuesto se presentan dos transiciones de fase muy interesantes; la primera es una transición magnética en donde el URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> pasa de un estado paramagnético a un estado antiferromagnético al disminuir la temperatura por abajo de 17.5 K. La segunda transición ocurre a temperaturas mucho menores y consiste en que el sistema pasa de un estado metálico al estado superconductor, a una temperatura aproximada de 1.2 K.

Como ya se mencionó, la transición antiferromagnética ocurre a la temperatura de 17.5 K [Palstra *et al.*, 1985], a temperaturas menores se ha determinado que el ordenamiento magnético está asociado a los momentos magnéticos del átomo de Uranio. La estructura magnética y la orientación de los momentos magnéticos se muestran en la figura 11b. Como se puede observar, en la figura mencionada, los momentos magnéticos están orientados paralelos al eje c; cabe agregar que la modulación de éstos es en la dirección a. La magnitud del momento magnético del Uranio, a 0.57 K, es de (0.03  $\pm$ 0.01)  $\mu_B$  que resulta muy pequeño comparado con el momento efectivo ( $\mu_{ef} = 3.51\mu_B$ ) observado sobre el eje tetragonal a temperaturas altas [Broholm *et al.*, 1987].

Como resultado del ordenamiento magnético se forma una onda de densidad de espín (ODE), la cual ocasiona que el sistema disminuya su estado energético, lo que se refleja en la aparición de una brecha prohibida en la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi [Maple *et al.*, 1986]. Como resultado de la alta anisotropía, generada por el ordenamiento magnético, la superficie de Fermi es removida al presentarse la transición. Este proceso se conoce como anidamiento de la superficie de Fermi y es consecuencia del apareamiento de electrones y huecos con espín opuesto, tal que su separación en el espacio k es dos veces el vector de onda de Fermi  $(k_F)$  [Grüner, 1994a; Grüner, 1994b].



Figura 11: a) Estructura del URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. b) Estructura magnética que se asocia a las posiciones de los átomos de U que se presenta a temperaturas menores de 17.5 K.

El URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> permanece en el estado antiferromagnético mientras está a una temperatura menor a 17.5 K, sin embargo, y aunque hay un ordenamiento magnético presente, el compuesto sufre una transición al estado superconductor alrededor de 1.2 K. Este estado es resultado de un apareamiento electrónico, cuya característica principal reside en que los electrones que forman un par se atraen débilmente. Para que la interacción sea atractiva se requiere que la magnitud del momentum de los electrones que forman el par sea la misma, que su espín sea opuesto y que la interacción esté mediada por un fonón. El requerimiento de que la interacción sea mediada por un fonón es establecido en la teoría BCS. Actualmente se piensa que en algunos superconductores el apareamiento pudiera darse por un mecanismo diferente. Una consecuencia del apareamiento electrónico es la apertura de una brecha prohibida alrededor del nivel de Fermi. En el caso del URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> probablemente la brecha se abre en una región diferente de la superficie de Fermi a la que se abre la brecha de la ODE.

El origen del estado base en sistemas altamente correlacionados, como son el estado superconductor, las ondas de densidad de carga (ODC) y las ODE, es muy diferente. Sin embargo, las ODC y las ODE pueden ser descritas dentro del marco teórico que emplea el modelo de BCS para explicar la superconductividad [Grüner, 1994b; Grüner, 1994a].

Hay que recordar que el ordenamiento magnético y la superconductividad son dos procesos antagónicos, y por lo tanto, es realmente interesante estudiar como están relacionados estos procesos en un material en donde ambos fenómenos están presentes.

El comportamiento magnético del URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (figura 12) se estudió por primera vez mediante medidas de susceptibilidad magnética [Palstra *et al.*, 1985]. Las medidas



Figura 12: Susceptibilidad magnética del URu<sub>2</sub>S<sub>2</sub> en función de la temperatura y con el campo magnético aplicado en la dirección cristalográfica a y c. Para la medida con el campo magnético paralelo al eje c, entre 120 K y 300 K (línea recta), el comportamiento puede ser descrito con el modelo de Curie-Weiss [Palstra *et al.*, 1985].

fueron realizadas en un campo magnético constante de 2 Tesla. Ya que la estructura cristalina de este compuesto es tetragonal, al medir la susceptibilidad magnética aplicando el campo en la dirección **a** y **c** del cristal se observa una gran anisotropía. Cuando el campo es paralelo al eje **a** se observa que  $\chi$  es casi independiente de la temperatura, mientras que, cuando el campo magnético se aplica paralelo a la dirección **c** presenta un comportamiento tipo Curie-Weiss entre 300 y 120 K. Alrededor de 70 K existe un máximo después del cual  $\chi$  disminuye hasta alcanzar la transición antiferromagnética alrededor de 17 K, que se presenta como un ligero hombro en  $\chi$  (*T*). De este resultado se deduce que el eje de fácil magnetización es el eje **c**. Del comportamiento tipo Curie-Weiss obtuvieron una  $\Theta_{CW} = -65$  K y un momento efectivo  $\mu_{ef} = 3.51\mu_B$  por fórmula [Palstra *et al.*, 1985].

La anisotropía observada en  $\chi(T)$ , así como la transición antiferromagnética, también se observa en medidas de resistividad ( $\rho$ ) eléctrica [Palstra *et al.*, 1986]. En la figura 13 se presentan las medidas de  $\rho(T)$ , obtenidas por Palstra (1986) y sus colaboradores. La medida fue realizada en cristales de forma cilíndrica empleando el método de 4 terminales con una corriente directa de 5 mA, la corriente se aplicó en direcciones preferenciales (eje **a** y **c**). Como se puede ver la resistividad es mayor cuando la corriente eléctrica se hace circular en la dirección **a**, que cuando se hace circular en la dirección **c** de la estructura cristalina. En la figura 13a se puede observar, a T > 150 K, que la resistividad es muy grande y altamente anisotrópica, que a aproximadamente 75 K  $\rho(T)$ tiene un máximo y que decrece rápidamente a temperaturas menores. Este máximo se relaciona generalmente con la temperatura de coherencia en redes de Kondo. En la figura 13b se observa claramente un mínimo y un máximo relativo alrededor de 17.5 K que Palstra *et al.* (1986) asocian a una ODE, con base en la similitud que presenta esta curva con la resistividad del Cromo, y que se conoce tiene una transición antiferromagnética con la que se forma una ODE a una temperatura alrededor de 311 K [Fawcett, 1988]. Cabe mencionar que Maple *et al.* (1986) sugirieron la posibilidad de la formación de una onda de densidad a 17.2 K en el URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. En esta figura también se observa que a una temperatura alrededor de 5 K la anisotropía en  $\rho$  desaparece. Finalmente la resistividad es igual a cero cuando el material pasa al estado superconductor aproximadamente a 0.7 K.

Como ya se mencionó, el calor específico permite obtener información del comportamiento electrónico y fonónico en los materiales. Las medidas de calor específico en el URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> en función de la temperatura muestran un incremento abrupto a la temperatura en la que aparece la ODE, decreciendo aproximadamente en forma exponencial al disminuir la temperatura [Maple *et al.*, 1986]. Como ya se mencionó, en esta transición se inicia la apertura de una brecha energética, cuyo valor puede ser estimado del comportamiento de C(T)/T vs T a temperaturas menores a la temperatura de transición. Maple y colaboradores (1986) determinaron, en base a sus medidas del calor específico (ver figura 14) que la brecha de energía es aproximadamente de 11 meV. Para determinar este valor consideraron únicamente la contribución electrónica al calor específico y ajustaron una relación similar a la que propone la teoría BCS para C(T)a  $T \ll T_C$ . La función que proponen es  $C = A \exp(-\Delta/T)$ , en donde  $\Delta$  es la brecha energética. El ajuste es bastante aceptable, como se puede observar en el recuadro de


Figura 13: Resistividad en función de la temperatura en el URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> medida en las direcciones cristalográficas a y c. Observe la alta anisotropía que presenta este compuesto. b) Región amplificada en donde se puede observar la transición antiferromagnética y la transición superconductora [Palstra *et al.*, 1986].

la figura 14a, pero hay que hacer notar que el ajuste fue hecho en una región cercana a la temperatura de transición y no como lo propone la teoría BCS.

En la figura 14b se muestra la curva de C(T)/T vs T en donde se observa la transición al estado superconductor. Como es de esperarse se observa un aumento abrupto alrededor de la  $T_C$ , para después disminuir linealmente al bajar la temperatura [Maple *et al.*, 1986]. Esta dependencia,  $C \approx T^2$ , representa una diferencia notable respecto a los superconductores tipo BCS, puesto que en estos últimos C(T)disminuye en forma exponencial para  $T < T_C$ , e indica que en la superficie de Fermi existen líneas o puntos en donde la brecha de energía es cero [Matsuda *et al.*, 1996; Hasselbach *et al.*, 1993b].

Mediante medidas de calor específico, con campo magnético aplicado, se ha determinado el  $H_{C2}$  del URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> [Knetsch *et al.*, 1992]. Las medidas fueron realizadas empleando dos cristales de forma cilíndrica con sus ejes paralelos al eje cristalográfico a y c respectivamente, usando un método de corriente alterna. La temperatura crítica en estos cristales fue de 1.21 K. El campo magnético aplicado varió entre 0 y 5 Tesla y se alineó paralelamente a los ejes a y c. Los resultados de Knetsch *et al.*, muestran nuevamente la anisotropía del comportamiento magnético de este compuesto. Cuando aplican el campo magnético paralelo al eje a del cristal de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>,  $H_{c2}$  es del orden de 4 Tesla a  $T \approx 0.8 T_C$ . Cuando el campo es aplicado paralelo a c obtienen que  $H_{c2}$ es aproximadamente de 1.5 Tesla.

Otra serie de experimentos que han aportado información de interés sobre la física del URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, fueron realizados con la técnica espectroscópica de contacto puntual. Los



Figura 14: Calor específico del URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> en función de la temperatura. a) C/T vs T<sup>2</sup>, en donde se puede apreciar la transición asociada a la onda de densidad de espín. b) Transición superconductora [Maple *et al.*, 1986].

experimentos se enfocaron a la determinación de la brecha de energía del URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, tanto la asociada a la ODE como a la del estado superconductor [Hasselbach *et al.*, 1992; Naidyuk *et al.*, 1991; Nowack *et al.*, 1992; Hasselbach *et al.*, 1993a]. En términos generales, los resultados que obtienen para el valor de la brecha de energía asociada a la ODE son similares al valor obtenido de las medidas del calor específico.

Hasselbach *et al.* (1992,1993) haciendo uso del modelo de BTK [Blonder *et al.*, 1982] analizan sus resultados experimentales obtenidos con la técnica de contacto puntual en URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, en el estado superconductor, con el fin de determinar el tipo de simetría asociada a la brecha superconductora. La modificación que proponen al modelo de BTK consiste en considerar que la brecha de energía depende del vector de onda k. Proponen dos tipos de simetría; para el primer caso proponen simetría *s* suponiendo  $\Delta(\mathbf{k}) = \Delta_0$ . El segundo caso que proponen es simetría *d* con  $\Delta(\mathbf{k}) = 2\Delta_0 k_x k_y/|k|^2$ . Los resultados de su ajuste a los datos experimentales, una vez que consideran Z = 0 y *T* diferente de 0 K, en ambas simetrías son bastante aceptables. Una vez que determinan  $\Delta$  con su ajuste, comparan su dependencia en temperatura con el modelo BCS (simetría *s*) y un modelo propuesto para simetría *d*. Los resultados indican que la simetría asociada a la brecha no es de tipo *s*. Sin embargo, no pueden concluir cuál es la simetría, dado la sencillez de su modelo.

Un resultado interesante que se obtiene con la técnica de contacto puntual en el URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> reside en la observación, tanto de la brecha asociada a la ODE, como de la brecha asociada al estado superconductor al medir una curva característica de dV/dIvs V a  $T < T_c$ . Este resultado es un fuerte indicio de que ambos fenómenos coexisten en el mismo espécimen.

Otros resultados que coinciden con el comentario anterior son los que se obtienen al hacer medidas de la temperatura crítica superconductora y de la temperatura de ordenamiento magnético en función de una presión aplicada sobre el material. Las primeras medidas reportadas fueron hechas en muestras policristalinas, en donde, con medidas de resistividad eléctrica se determinaron las temperaturas de transición [Maple *et al.*, 1986; McElfresh *et al.*, 1987]. Las presiones aplicadas variaron entre 0 y 12 kbar, produciendo cambios en  $T_C$  de aproximadamente de -95 mK/kbar y de 0.13 K/kbar en la transición magnética. Resultados similares se encontraron al estudiar los cambios en  $T_N$  al aplicar presiones hasta de 80 kbar, también en muestras policristalinas [Iki *et al.*, 1992; Kagayama *et al.*, 1994]. Lo novedoso en estos experimentos es que la curva de  $T_N$  vs presión, muestra que la temperatura de transición tiende a saturarse a una temperatura de aproximadamente 36 K alrededor de 50 kbar.

También mediante medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura se determinó  $T_C$  y  $T_N$  en un monocristal de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, aplicando presión en la dirección cristalográfica **a** y **c** [Bakker *et al.*, 1992]. Dado que se trata de un cristal, la máxima presión que fue posible aplicar sin romper el cristal fue de 2 kbar en la dirección **a** y de 1 kbar en la dirección **c**. El efecto de la presión en la temperatura de la transición magnética en la dirección **a** fue de 126 mK/kbar, mientras que en la dirección **c** fue de -41 mK/kbar. En cuanto a la  $T_C$ , disminuyó 35 mK/kbar al aplicar la presión en la dirección **a** y aumento 25 mK/kbar al aplicar la presión en la dirección **c**. El comportamiento inverso observado entre  $T_N$  y  $T_C$  en función de la presión sugiere que



### BIBLIOTECA CICESE

la superconductividad y la ODE compiten por regiones de la superficie de Fermi.

### II.6 Propiedades físicas del HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>

Las fases de Chevrel son compuestos con fórmula del tipo  $TR_xMo_6X_8$ , en donde TR puede ser una tierra rara, elementos con última capa 3*d*, In, Pb, elementos alcalinos ó alcalino térreos, mientras que X es un calcogenuro [Peña y Sergent, 1989]. La estructura cristalina de esta familia de compuestos es romboédrica, con el ángulo romboédrico casi de 90°. En la figura 15 se muestra la estructura de las fases de Chevrel. Como se puede observar, está formada por bloques  $Mo_6X_8$  romboédricos, con el calcogenuro en los vértices y los átomos de Mo ligeramente desviados del centro de las caras formando un octaedro. Cada uno de estos bloques están unidos diagonalmente por otro seudo-cubo formado por el calcogenuro colocado en los vértices y el átomo TR en el centro. La estructura de las fases de Chevrel se puede considerar similar a la del CsCl, en donde TR ocupa la posición del Cs y los bloques de  $Mo_6X_8$  la posición del Cl.

Las propiedades físicas de esta familia de compuestos ternarios son fuertemente dependientes del componente TR, el cual estabiliza los efectos sobre la estructura cristalina. La influencia es originada esencialmente por la transferencia de los electrones de valencia de TR hacia los bloques  $Mo_6X_8$ , que son deficientes de electrones. Una de las características que se ven afectadas por el tipo de elemento que representa TR es la temperatura de transición superconductora  $T_c$  [Peña y Sergent, 1989]. Las características magnéticas de las fases de Chevrel también dependen de las propiedades magnéticas del catión TR. Si TR es diamagnético ( por ejem. Cu<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>) el compuesto



Figura 15: Estructura de las fases de Chevrel. Se puede observar que está formada por bloques  $Mo_6X_8$ , en donde X puede ser Se ó S. El otro bloque está formado por los átomos X y una tierra rara ó un metal (TR).

muestra un paramagnetismo independiente de la temperatura, mientras que con iones magnéticos (Fe<sup>2+</sup> ó tierras raras) muestran un comportamiento tipo Curie-Weiss en un amplio intervalo de temperatura.

Una característica interesante que se observa en las fases de Chevrel es que algunos de sus integrantes presentan ordenamiento magnético y superconductividad, con la peculiaridad de que la temperatura crítica superconductora es mayor que la temperatura de ordenamiento magnético  $T_m$ . En la Tabla IV se presenta una lista de los compuestos conocidos que muestran superconductividad y orden magnético. En ésta se dan los valores reportados de  $T_c$  y  $T_m$ , así como el tipo de ordenamiento magnético.

Un aspecto que resulta interesante, y que está relacionado con la superconductividad y el magnetismo es la determinación del campo crítico en función de la temperatura. El campo crítico  $H_{C2}$  puede ser determinado mediante medidas de susceptibilidad magnética y también de resistividad eléctrica, al determinar el campo magnético que destruye el estado superconductor. El comportamiento de  $H_{C2}(T)$  en algunos de los compuestos de las fases de Chevrel se considera anómalo, ya que a la temperatura en la cual aparece el ordenamiento magnético el campo crítico disminuye. La figura 16 presenta  $H_{C2}(T)$  para el DyMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> que es antiferromagnético y para el HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> que es ferromagnético, con temperatura crítica de 1.7 K y 1.37 K respectivamente [Peña y Sergent, 1989]. Se puede observar que  $H_{C2}$  comienza a disminuir aproximadamente a la temperatura en la que se inicia la transición magnética. En el caso del DyMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> el campo crítico disminuye suavemente y luego se incrementa, mientras que, el  $H_{C2}$  del HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> disminuye hasta hacerse igual a cero. La disminución de  $H_{C2}(T)$ 

Tabla IV: Compuestos representativos de las fases de Chevrel que presentan supercon-
ductividad y ordenamiento magnético. $T_c$ es la temperatura crítica superconductora,
$T_m$ es la temperatura en la cual inicia el ordenamiento magnético, AF significa antifer-
romagnético y F ferromagnético.

Compuesto	$T_{c}$ (K)	$T_m$ (K)	Tipo de ordenamiento	
$\mathrm{NdMo_6S_8}$	3.3-3.6	0.85	AF	
$\mathrm{GdMo}_6\mathrm{S}_8$	1.1-1.4	0.85-0.95	AF	
$\mathrm{Tb}\mathrm{Mo}_6\mathrm{S}_8$	1.45-1.8	0.90-1.05	AF	
$\mathrm{DyMo}_6\mathrm{S}_8$	2.05-2.15	0.40-0.45	AF	
$\mathrm{HoMo_6S_8}$	1.9-2.15	0.65-0.75	F	
${\rm ErMo}_6{\rm S}_8$	1.9-2.2	0.15-0.22	AF	
$\mathrm{GdMo_6Se_8}$	5.24-5.59	0.75	AF	
${\rm ErMo_6Se_8}$	5.7-6.17	1.07	AF	



Figura 16: Campo crítico  $H_{C2}$  en función de la temperatura de dos compuestos de las fases de Chevrel. El Dy $Mo_6S_8$  es un superconductor con ordenamiento antiferromagnético y el Ho $Mo_6S_8$  tiene un ordenamiento ferromagnético [Peña y Sergent, 1989].

tiene su origen en el rompimiento de pares de Cooper, resultado de la interacción entre los electrones de conducción y los momentos magnéticos presentes en el material.

De la lista presentada en la tabla IV, el HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> es un compuesto que dadas sus características físicas resulta muy interesante. La estructura de este compuesto es romboédrica con parámetro de red a = 6.45 Å y un ángulo  $\alpha = 89.53^{\circ}$ . Este material tiene una transición superconductora de aproximadamente 1.8 K ( $T_{C1}$ ), pero a una temperatura más baja,  $T \sim 0.65$  K ( $T_{c2}$ ), el compuesto regresa al estado normal, a esta característica se le da el nombre de superconductividad reentrante. Cabe aclarar que el HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> es el único compuesto en esta familia que presenta la característica mencionada en ausencia de un campo magnético externo. El Er<sub>1.2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> muestra superconductividad reentrante cuando se somete a un campo magnético externo.

Al medir la resistencia eléctrica R en función de T se puede observar la característica típica de la superconductividad reentrante, tal como se muestra en la figura 17. En esta figura también se presentan curvas de resistencia vs temperatura a diferentes magnitudes de campo magnético aplicado. Se puede observar como el intervalo de temperaturas en donde la resistencia es igual a cero se reduce paulatinamente hasta desaparecer, conforme el campo magnético aumenta [Ishikawa y Fischer, 1977]. El estado superconductor no se presenta cuando se aplica un campo magnético de aproximadamente 0.3 Tesla, observándose un comportamiento lineal típico en un metal, como lo muestra la curva de círculos llenos de la figura 17. Un aspecto interesante que se observa en la gráfica de R vs T es el hecho de que cuando no hay campo magnético aplicado la resistencia eléctrica a temperaturas menores a  $T_{C2}$ , no toma el valor que se



Figura 17: Resistencia en función de la temperatura para el compuesto  $HoMo_6S_8$ , a diferentes campos magnéticos aplicados [Ishikawa y Fischer, 1977].

observa en el estado normal o cuando el estado superconductor ha sido destruido con un campo magnético interno mayor que  $H_{C2}$ . Esta diferencia sugiere que a esas temperaturas el estado superconductor aún persiste en regiones microscópicas del material que están siendo separadas por dominios magnéticos de diferente orientación, y que por tanto impiden un camino de percolación a las corrientes superconductoras.

Los estudios de difracción de neutrones realizados en  $HoMo_6S_8$  también revelan información sobre la coexistencia del estado superconductor y el estado ferromagnético

[Lynn et al., 1981b; Lynn et al., 1983; Burlet et al., 1986; Burlet et al., 1987]. Estos estudios han mostrado que se presenta una transición magnética, de carácter ferromagnético, a una temperatura de  $T_{m1}=0.75$  K, en la cual se inicia la formación de un estado magnético modulado sinusoidalmente. Este estado persiste en un intervalo muy pequeño de temperaturas, de sólo 0.05 K, ya que a  $T_{m2} = 0.70$  K se presenta una segunda transición. En esta transición se incrementa la longitud de onda del estado modulado, pasando de una longitud de onda de 570 Å a 1700 Å [Burlet et al., 1987]. Es importante señalar que la resistencia eléctrica sigue siendo cero en el intervalo de temperaturas en que se presenta el estado modulado hasta una temperatura  $T_{c2} \approx 0.65$ K. De hecho a  $T_{c2}$  el momento magnético asociado al Ho es de 7.6  $\mu_B$ , lo cual corresponde a un campo magnético de 3170 G, valor similar al  $H_{C2}$  observado mediante medidas de resistencia eléctrica [Burlet et al., 1987; Burlet et al., 1995]. El comportamiento magnético para T < 0.65 K corresponde a un sistema que se ha ordenado ferromagnéticamente.

A temperaturas menores a  $T_{c_2}$  se favorece el crecimiento de dominios magnéticos, de manera que, conforme se disminuye la temperatura el tamaño del dominio se incrementa. Burlet *et al.* (1987, 1985) empleando difracción de neutrones y medidas de resistencia eléctrica determinaron 4 fases magnéticas caracterizadas por el valor de la resistencia eléctrica y el tamaño del dominio magnético L (tabla V). Observan una fase modulada, como la observada entre  $T_{m_2}$  y  $T_{m_1}$ , cuando la muestra es enfriada rápidamente desde una temperatura >  $T_{c_2}$ . En este caso la resistencia es menor del 50% de la resistencia  $R_n$  medida a  $T \ge T_{C_1}$ . Cuando los iones de Ho toman su momento Tabla V: Resistencia a  $T < T_{C2}$  normalizada con la resistencia en el estado normal  $R_n$  en el HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> y el ancho de los dominios magnéticos L asociados a las fases ferromagnéticas observadas por Burlet et al. (1995).

	$R/R_0$	L(A)
Modulada	0.4	285
Microdominio 1	0.7	800
Microdominio 2	0.9	2900
Monodominio	1	$\infty$

magnético máximo (10  $\mu_B$ ), a temperaturas bajas, se forman los microdominios 1 y 2 caracterizados por los valores de resistencias 0.66  $R_n$  y 0.92  $R_n$ , respectivamente. El monodominio ferromagnético se obtiene al aplicar un campo magnético mayor que  $H_{C2}$ y se caracteriza por tener resistencia  $R_n$ .

La existencia de dominios magnéticos en el HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> va acompañada de la presencia de las paredes de los dominios, regiones en las que la magnitud del campo magnético disminuye y cambia su orientación, para así acoplarse con el campo magnético del dominio vecino (Fig. 18a). En estas regiones el campo magnético promedio es casi cero ó menor que  $H_{C2}$ , de tal forma que el estado superconductor puede existir si el tamaño de la pared del dominio es mayor o igual a la longitud de coherencia ( $\xi \approx 200$  Å). Burlet *et al.* (1995) proponen que el estado ferromagnético es un estado mixto laminar, cuando  $R < R_n$ . La figura 18b muestra un diagrama esquemático de los dominios magnéticos y las paredes de dominio en donde existe superconductividad, para los casos de los microdominios y la fase modulada. Los resultados anteriores sugieren que cuando  $R < R_n$  a  $T \leq T_{C2}$  existen regiones superconductoras en el HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>, a pesar de la presencia del ordenamiento ferromagnético.

Otro aspecto interesante del HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>, observado en el estado normal a  $T < T_{C2}$ , consiste en que mediante la aplicación de un campo magnético se puede inducir al compuesto nuevamente al estado superconductor. En la figura 19a se muestra el comportamiento de la resistencia eléctrica en función del campo magnético aplicado, a una temperatura menor que  $T_{c2}$ . El procedimiento en este experimento consistió en enfriar la muestra a una temperatura estable de 40 mK. Alcanzada esa condición, se aplica el campo magnético paralelo a la dirección de fácil magnetización, la cual está en la dirección [111] de la estructura romboédrica. Luego se reduce el campo magnético lentamente hasta cero, para luego aplicarlo en sentido opuesto al inicial. La curva de resistencia en función del campo magnético aplicado muestra que en el intervalo de -150 mT a -50 mT la resistencia se hace igual a cero, lo que significa que el sistema transita del estado ferromagnético al estado superconductor sin modificar la temperatura [Giroud *et al.*, 1987].

En la figura 19b se muestra el comportamiento de R(T), en donde se puede observar como se induce al HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> al estado superconductor aplicando un campo magnético [Burlet *et al.*, 1987]. El experimento consiste en enfriar el sistema a una temperatura  $T \approx 85$  mK. A esta temperatura el sistema se encuentra en el estado ferromagnético y por lo tanto R > 0, pero menor que el valor que tiene a  $T \approx T_{C1}$ . Una vez que la temperatura se estabiliza se aplica un campo magnético de 2 kOe con el propósito



Figura 18: a) Diagrama de una pared entre dominios en donde se muestra como cambian los momentos magnéticos entre dos dominios. b) Representación del ordenamiento magnético en los microdominios y en la fase modulada del HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>. El ancho del dominio se etiqueta con L, O representa el tamaño de la pared o de la región en donde puede existir superconductividad.



Figura 19: Superconductividad inducida en el  $HoMo_6S_8$  con la aplicación de un campo magnético. a) El efecto se produce a una temperatura constante menor que  $T_{C2}$  al cambiar el campo magnético aplicado hasta invertir su dirección [Giroud *et al.*, 1987]. b) La superconductividad se induce al aumentar lentamente la temperatura desde 85 mK después de aplicar momentáneamente 2 kOe [Burlet *et al.*, 1987].

de inducir un estado ferromagnético en donde la resistencia eléctrica tenga un valor cercano al valor que tiene en el estado normal. El experimento continua al quitar el campo magnético y aumentar la temperatura. El resultado de este proceso es que R se hace nula alrededor de 0.12 K y permanece en el estado superconductor hasta que el sistema alcanza una temperatura aproximada a 0.3 K, en donde nuevamente pasa al estado normal. Este comportamiento tan singular se debe a que el momento magnético asociado al Ho<sup>3+</sup> disminuye en un 40% cuando se aplica el campo magnético [Burlet *et al.*, 1987].

Los reportes de las medidas de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, a temperaturas mayores a  $T_{C1}$ , en cristales de HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>, muestran la anisotropía que presenta este sistema [Burlet *et al.*, 1987, Peña y Sergent, 1989]. En la figura 20 se muestra el comportamiento del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura,  $\chi^{-1}$  (T), medida en un campo magnético de 500 Oe, aplicado en la dirección paralela y perpendicular al eje de fácil magnetización. La curva  $\chi^{-1}(T)$ muestra que para temperaturas mayores a 300 K el comportamiento es tipo Curie-Weiss con una temperatura de Curie de +75 K y de -37 K, cuando el campo se aplica paralelo y perpendicular a la dirección [111] respectivamente. A temperaturas menores de 100 K el comportamiento magnético se torna más complejo y la asimetría es más notable. Sin embargo, a temperaturas menores de 50 K se observa otra región lineal en donde la constante de Curie es de 34.6 emu K/mole, cuando el campo es aplicado paralelo a [111] y de 0.1 emu K/mole cuando el campo es perpendicular a [111] [Burlet *et al.*, 1987].



Figura 20: Susceptibilidad magnética de un cristal de HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>, medida con un campo magnético de 500 Oe aplicado paralelo y perpendicular al eje de fácil magnetización [111] [Peña y Sergent, 1989].

# **III TÉCNICAS EXPERIMENTALES**

### III.1 Preparación de las muestras

Las muestras empleadas en este estudio fueron fabricadas en laboratorios franceses. El cristal de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> fue crecido en los laboratorios del C.N.R.S. en Grenoble por el Dr. P. Lejay, mientras que los cristales de HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> fueron preparados en el grupo del Dr. O. Peña, en los laboratorios de la universidad de Rennes.

El crecimiento de los cristales de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> se inicia mezclando los componentes en las cantidades adecuadas para obtener la estequiometría deseada y se funden en un horno de arco. El producto obtenido del fundido se emplea para crecer los cristales, para lo cual se emplea el método de Czochralski usando un horno de arco de tres electrodos [Menovsky y Franse, 1983]. Posteriormente, los cristales se someten a un recocido a 850°C durante una semana para estabilizar la fase y relajar esfuerzos dentro del cristal [Hasselbach *et al.*, 1991]. Los cristales que se obtienen con este tratamiento muestran una temperatura crítica superconductora ligeramente mayor a la de los cristales que no son sometidos al recocido, así como un ancho menor en la transición. Estas características indican que el cristal presenta menos defectos, lo que implica una mayor calidad estructural.

Para el caso de la fase de Chevrel en estudio,  $HoMo_6S_8$ , el método de preparación es más elaborado [Peña *et al.*, 1985]. Se parte de los siguientes compuestos en forma de polvos;  $MoS_2$ ,  $Ho_2S_3$  y Mo. Los polvos son mezclado en las cantidades adecuadas para obtener la estequiometría deseada. Se comprimen en forma de pastillas y se hacen reaccionar en un horno a una temperatura de 1100°C. Una vez que los componentes han reaccionado, las pastillas se colocan en crisoles de alumina sellados, los cuales a su vez se colocan dentro de un crisol de molibdeno en una atmósfera controlada de argón a una presión de aproximadamente 0.5 atmósferas. Posteriormente los crisoles que contienen el compuesto se calientan hasta una temperatura de 1750°C con el fin de llevar la mezcla hasta el punto de fusión y así iniciar el crecimiento cristalino al efectuar el proceso de enfriamiento, desde esa temperatura hasta 1600°C con una razón de enfriamiento que varía desde 5 hasta 10°C/hora.

### III.2 Método de medición de la resistencia eléctrica

Para determinar la temperatura a la que ocurren las transiciones de fase se realizaron medidas de la resistencia eléctrica R en función de la temperatura T. Para efectuar las medidas, la muestra a estudiar se adhiere cuidadosamente en un substrato de vidrio, cuarzo o zafiro usando para tal propósito un barniz que presente buena conductancia térmica; barniz Oxford o General Electric cumplen ese requisito. En algunos casos se empleó pintura de plata (Electrodag 915 fabricada por Achelson Colloids Company).

Las medidas de la resistencia eléctrica o de la resistividad, ambas en función de la temperatura, se efectúan colocando cuatro contactos eléctricos; dos para hacer pasar la corriente eléctrica y dos para medir la caída de voltaje debido a la resistencia eléctrica de la muestra. Los contactos se fijan eléctricamente a la muestra por medio de pintura de plata y alambres delgados de cobre. El calibre de los alambres de cobre que conectan a la muestra con los dispositivos de medición se escoge de tal forma que la conducción de calor sea mínima para no afectar a la temperatura de la muestra.

Las mediciones se efectuaron de la forma descrita a fin de evitar los efectos resistivos y termoeléctricos que puedan presentar los contactos en la muestra, razón por la cual la resistencia eléctrica se mide empleando la técnica convencional de cuatro terminales aplicando corriente alterna. Estas medidas se realizaron con un puente de baja impedancia, marca Barras Provance. La resolución máxima que se logra en las medidas de resistencia eléctrica es del orden de  $10^{-7}\Omega$ . La fuente de corriente alterna tiene una frecuencia de 43 Hz, con 5 décadas de corriente que van de 10  $\mu$ A a 100 mA. Cabe hacer notar que al realizar las medidas de la resistencia eléctrica la corriente eléctrica aplicada al cristal siempre se procuró mantener por abajo de 100  $\mu$ A, a fin de evitar calentamiento en la muestra.

### III.3 Preparación de las juntas túnel

Existen básicamente dos formas de preparar una junta túnel, dependiendo de si el material a estudiar puede ser evaporado o no. La forma más simple y ampliamente usada es evaporar un primer electrodo metálico, usando un metal que presente facilidad y control en su evaporación y que pueda ser oxidado en la superficie evaporada de una forma relativamente controlable. El empleo del aluminio como primer electrodo de la junta túnel es muy común debido a que el oxido que se forma en su superficie es realmente una capa delgada y coherente, además de que se forma con relativa facilidad. Sobre de esta capa se evapora una segunda película que se considera el material en estudio.

La otra forma para construir juntas túnel, procedimiento que se usa cuando el material bajo estudio no se puede evaporar o porque el material es un monocristal en el cual interesa estudiar las características electrónicas relacionadas con anisotropía cristalina, consiste esencialmente en unir dos pedazos del material en estudio, en donde en alguno de estos se haya formado una capa aislante.

En este trabajo sólo se describirá el procedimiento que en particular aquí se ha seguido. El procedimiento consiste en adherir el espécimen en estudio a un substrato de vidrio empleando barniz. Una vez que el barniz se ha endurecido se procede a formar las juntas túnel.

Las juntas túnel se prepararon con un cristal del material bajo estudio y un alambre de aluminio, como segundo electrodo. El diámetro del alambre empleado es de 10  $\mu$ m y es atravesado perpendicularmente sobre un borde del cristal. Los extremos del alambre se fijan sobre el substrato usando pintura de plata. Para formar la barrera aislante se aprovecho el óxido (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) que crece de manera natural en la superficie del aluminio, de tal forma que se tiene una junta túnel formada por M-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Al, en donde la M representa el material en estudio.

Los contactos eléctricos formados para conectar las juntas túnel y el equipo electrónico de medición se hicieron con pintura de plata y alambre de cobre con las características descritas en la sección anterior. En la figura 21 se ilustra esquemáticamente la manera en que se ve el montaje de una junta túnel o un contacto puntual.



Figura 21: Dibujo en donde se muestra como queda formado un contacto puntual o una junta túnel, con el método descrito en el texto.

### III.4 Preparación del contacto puntual

Existen diferentes formas de preparar un contacto puntual, sin embargo, independientemente del método con el que se prepare hay que considerar el tamaño del contacto. Como ya se mencionó, para poder obtener información relevante en un contacto puntual se requiere que el camino libre medio electrónico sea mayor o del orden del diámetro del contacto.

Los contactos puntuales se prepararon pegando el cristal a estudiar en un substrato de vidrio, empleando barniz o pintura de plata. El cristal se pega sobre el substrato de tal forma que una arista del cristal queda en la parte superior. El contacto se completa atravesando un alambre sobre el cristal de tal forma que el alambre queda transversal a la arista y la toca en un "punto". Los extremos del alambre se fijan al substrato con pintura de plata.

Se emplearon alambres de oro, aluminio y de tungsteno cubierto con una capa de oro Au(W), con diámetros de 10 y 5  $\mu$ m. Se presentaron algunos problemas con los alambres de oro y aluminio al enfriar el sistema a temperaturas bajas; el contacto se perdía o era inestable debido a las contracciones térmicas que sufren, en algunas ocasiones el alambre se rompía. El alambre de tungsteno cubierto con oro presentó la suficiente ductibilidad para soportar las contracciones producidas por los cambios de temperatura así como a la tensión. La cubierta de oro permite una superficie más limpia, lo cual es deseable para formar un buen contacto.

La resistencia eléctrica del contacto depende de la tensión que el alambre ejerce

sobre el cristal, lo cual permite obtener diferentes valores de la resistencia eléctrica del contacto.

La tendencia observada fue que a mayor tensión menor resistencia eléctrica, esto se relaciona finalmente con el área del contacto; a mayor área menor resistencia.

# III.5 Medición de la resistencia diferencial como función del voltaje

Al usar la técnica de tunelaje electrónico o de contacto puntual en el estudio de las propiedades electrónicas de los materiales, es común medir la característica corriente-voltaje I(V), así como la primera y segunda derivada del voltaje en función de la corriente aplicada.

Para medir la resistencia diferencial (dV/dI) o su derivada  $(d^2V/dI^2)$  en función del voltaje, se emplea la técnica de modulación [Adler y Jackson, 1966]. Esta técnica es muy útil para estudiar las alinealidades que resultan en la característica I(V). Consiste en superponer al voltaje de polarización, aplicado al dispositivo a estudiar, una señal alterna de amplitud constante y pequeña. Esta señal de modulación debe ser de alta pureza y con una amplitud en voltaje (rms) menor que la energía térmica  $k_BT$  ( $k_BT$  a 1 K=86  $\mu V$  rms); T es la temperatura del baño térmico en que se encuentra la junta túnel. Esta condición permite que la resolución al medir dV/dI vs V esté limitada por la temperatura del baño y no por el ruido instrumental. La respuesta del dispositivo a



Figura 22: Diagrama del dispositivo electrónico empleado para la medida de la resistencia diferencial en función del voltaje en juntas túnel y contactos puntuales.

modulación.

El sistema electrónico empleado fue armado en el laboratorio y se muestra en la figura 22. La junta túnel o el contacto puntual se coloca en una rama de un puente de resistencias, que incluye una resistencia variable que permite balancear el puente para tener una lectura igual a cero en los puntos de medida. La señal de modulación que se aplica al puente es del orden de microvolts, con una frecuencia de 1 kHz. El voltaje de polarización se suministra con un generador de funciones (Hewlett Packard modelo HP 3310B) empleando una frecuencia del orden de mHz. La señal de interés se mide con un amplificador lock-in, entonado a la frecuencia de la señal de modulación. La señal a la salida del lock-in (en valor rms) es proporcional a dV/dI.

Para registrar la información del experimento se emplearon dos métodos; el primero consiste en emplear un graficador X-Y; en el canal X se conecta el voltaje de polarización y en el Y la salida del amplificador Lock-in. Las curvas obtenidas se digitalizan empleando un sistema óptico que permite obtener un punto de la curva cada 50  $\mu V$ , tomando como base el eje del voltaje. Para tener los valores de la resistencia diferencial en las unidades adecuadas (Ohm), se requiere hacer una calibración.

El segundo método consiste en conectar el voltaje de polarización a un voltímetro HP-3457A, así mismo la salida del amplificador lock-in. Los voltímetros tienen una conexión tipo IEEE-488 que permite comunicarlos con una computadora personal, con la que, mediante un programa en lenguaje BASIC se recaba la información que es almacenada en un archivo secuencial tipo ASCII.

Dado que la información que se obtiene en el eje Y tiene unidades de voltaje, se requiere hacer una calibración para obtener los valores de dV/dI en Ohm. Para hacer esta calibración se coloca una resistencia variable  $R_v$  en lugar del dispositivo que se está estudiando, sin modificar las condiciones de los aparatos, con excepción del voltaje de polarización el cual debe ponerse a cero volts. Al variar  $R_v$  se modifica el voltaje a la salida del lock-in, por lo tanto se registra para cada valor de  $R_v$  el voltaje correspondiente. El número de puntos  $R_v$ -voltaje que se registran son 5. Con esos datos se hace un reescalamiento del eje Y para obtener las curvas dV/dI vs V en las unidades adecuadas.

Todos los aparatos electrónicos deben estar adecuadamente aterrizados, las conexiones deben estar hechas con alambre coaxial para evitar al máximo los problemas de

ruido eléctrico causado por señales de radiofrecuencia. Uno de los principales problemas que hay que evitar es la formación de "loops" de tierra, cuya presencia genera ruido en las señales electrónicas. El objetivo primordial de estas precauciones es evitar que la señal de interés quede inmersa en ruido electrónico, ya que la señal puede ser en algunos casos del orden de cientos de nV.

### III.6 Sistema criogénico

Una parte importante en este trabajo es el sistema criogénico puesto que las propiedades de interés en los compuestos en estudio se presentan a temperaturas menores y del orden de la temperatura del helio líquido, 4.2 K. El refrigerador empleado en esta serie de experimentos es un refrigerador de <sup>3</sup>He, marca Oxford, con un rango de operación entre 0.3 K y 300 K. Este equipo cuenta con una bobina superconductora con la cual se pueden producir campos magnéticos hasta de 6 Tesla.

El crióstato consiste esencialmente de tres cámaras; la cámara de 1 K, la cámara de <sup>3</sup>He y la cámara del porta-muestras. En la figura 23 se presenta un esquema del crióstato en donde se muestran sus partes principales.

Para enfriar el crióstato se introduce en un Dewar que contiene helio líquido. Esta condición permite enfriar el sistema hasta 4.2 K, sin embargo, cuando se requiere enfriar el sistema hasta 0.3 K es necesario seguir una secuencia adecuada. Antes de introducir el crióstato al helio líquido hay que hacer vacío (menor de 1 mbar) en la cámara de la muestra para evitar condensación de gases en el interior. Después hay que introducir aproximadamente unos 2 cm<sup>3</sup> de helio en forma gaseosa, esto permite un buen inter-



Figura 23: Esquema del refrigerador de <sup>3</sup>He utilizado en las medidas de la resistencia diferencial. El sistema permite obtener temperaturas entre 0.3 K y temperatura ambiente. cambio térmico entre el baño de He líquido y el porta-muestras, permitiendo enfriar el sistema en un tiempo corto. Cuando el sistema alcanza 4.2 K el He gas contenido en la cámara ha sido absorbido por una bomba de carbón activado, produciendo el vacío requerido para aislar térmicamente la región dentro de la cámara del baño de helio líquido. Cuando el sistema se encuentra en las condiciones mencionadas es posible enfriarlo hasta 0.3 K.

La cámara de 1K contiene helio líquido que es suministrado desde el baño de helio líquido en que se encuentra el crióstato. Esta cámara puede ser bombeada para bajar su temperatura aproximadamente a 1.2 K. La cámara de 1 K está en contacto térmico con la región en donde se encuentra el <sup>3</sup>He en forma de gas, lo cual permite enfriar el <sup>3</sup>He cuando se enfría esta cámara. El <sup>3</sup>He comienza a condensarse alrededor de 3 K, cuando la cámara de 1 K alcanza una temperatura de 1.3 K se hace funcionar una bomba de adsorción, de carbón activado, que se encuentra dentro del contenedor sellado de <sup>3</sup>He. Al activarse la bomba de adsorción de <sup>3</sup>He la temperatura baja rápidamente hasta alcanzar 0.3 K. Para lograr este proceso se aprovecha el hecho de que el <sup>3</sup>He tiene una presión de vapor mayor que la del <sup>4</sup>He; la razón de presión de vapor <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He a 1 K es de 74, mientras que a 0.5 K es de 10<sup>4</sup>. Otra característica importante es que el calor específico del <sup>3</sup>He, a temperaturas menores de su temperatura de ebullición (3.19 K), cambia muy poco comparado con el calor específico del <sup>4</sup>He.

Dadas las características termodinámicas de los líquidos criogénicos que emplea este refrigerador se determinan dos rangos de operación; el primero entre 0.3 K a 1.2 K, y el segundo entre 1.2 K y 300 K. Los termómetros son resistencias de carbón que están colocadas en la región más fría del sistema (cámara de <sup>3</sup>He). El termómetro para el intervalo más bajo de temperatura es una resistencia Speer de 470  $\Omega$  con una resolución de 50 mK, calibrada para medir de 0.250 K hasta 10 K. Para el otro rango de temperatura, se usa una resistencia de RhFe de 27  $\Omega$  con resolución de 0.1 K con la que se puede medir la temperatura desde 1.0 K hasta 300.0 K. El control de temperatura se realiza con dos calefactores; uno que calienta la bomba de adsorción contenida en el recipiente del <sup>3</sup>He y otro sobre la cámara de <sup>3</sup>He. El primero permite estabilizar la temperatura del sistema entre 0.3 K y 1.2 K en un intervalo de  $\pm$  5 mK. El segundo permite controlar la temperatura desde 1.2 K hasta 300 K dentro de un intervalo de  $\pm$ 0.1 K.

Los refrigeradores de este tipo tienen una independencia máxima aproximada de 36 horas, dependiendo de la carga térmica a la que se someten. Esta limitación se debe a que la cantidad de <sup>3</sup>He líquido es finita (1 lt de gas produce 1.5 cm<sup>3</sup> de líquido), una vez que se agota debido al bombeo, el sistema tiene que ser calentado para que la bomba de adsorción "suelte" el gas adsorbido, y se pueda iniciar el proceso de enfriamiento nuevamente.

## IV RESULTADOS

### IV.1 URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>

#### IV.1.1 Resistencia vs temperatura

El cristal empleado en este estudio tiene forma de placa con dimensiones de 2x3x0.5 mm<sup>3</sup>, en donde la superficie de la placa es paralela al plano a-b del cristal. El cristal de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> se caracterizó mediante la medida de su resistencia eléctrica en función de la temperatura. Para realizar esta medición se empleó la técnica de 4 terminales con corriente alterna. El comportamiento de *R vs T* reportado en este compuesto muestra que la resistencia aumenta ligeramente al bajar la temperatura desde el ambiente, se hace máxima alrededor de 70 K y después disminuye a temperaturas menores hasta alcanzar el estado superconductor [Maple *et al.*, 1986].

Dado que el interés en este trabajo es estudiar el estado antiferromagnético y el estado superconductor, únicamente se midió la resistencia eléctrica del compuesto entre 0.3 K y 20 K, con el fin de determinar las temperaturas de transición de los estados mencionados. En este intervalo de temperatura se observa que la resistencia disminuye al bajar la temperatura. A  $T_N = 17.5$  K la resistencia aumenta ligeramente y luego disminuye (Fig. 24a) formándose un mínimo y un máximo local, esta característica se debe a la apertura de una brecha de energía prohibida resultado del anidamiento de la superficie de Fermi, que ocurre cuando el URuSi se ordena magnéticamente. Como resultado de este ordenamiento surge una onda de densidad de



Figura 24: Resistencia eléctrica del URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> en función de la temperatura. a) Intervalo de temperatura en donde se puede observar la transición antiferromagnética (17.5 K) y la transición superconductora (1.37 K). b) Región amplificada de la gráfica a) que permite observar con mayor claridad la transición superconductora.

espín [Palstra et al., 1985; Maple et al., 1986]. A temperaturas menores, el valor de la resistencia disminuye hasta hacerse casi constante, cerca de 1.5 K, para luego disminuir abruptamente y hacerse igual a cero a 1.37 K, temperatura en la que el sistema pasa al estado superconductor (Fig. 24b). Una observación importante es que el ancho de la transición superconductora,  $\Delta T = 15$  mK, y la alta temperatura crítica son indicativas de una alta calidad del cristal empleado. Otro criterio de la buena calidad del cristal es considerar la razón de la resistencia medida a temperatura ambiente y la medida a bajas temperaturas, para el cristal empleado en este estudio se obtuvo que R(300 K)/R(2 K) = 38.

### IV.1.2 La brecha de energía de la onda de densidad de espín

Una parte importante en el estudio de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> son los resultados obtenidos en juntas túnel. Los resultados del tunelaje electrónico permiten evaluar de manera directa la brecha de la energía prohibida de la densidad de estados electrónicos. En la figura 25 se muestran las curvas dI/dV vs V obtenidas con una junta de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al. La curva segmentada fue medida en el estado normal (30 K); la curva continua fue medida a 4 K, y es representativa del sistema con ODE. En esta figura se puede observar que la característica dI/dV vs V, cuando el URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> está a una temperatura mayor a  $T_N$ , presenta una forma casi parabólica. A una temperatura de 4 K, en donde el URu<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> está en el estado antiferromagnético y por lo tanto la ODE está presente, se observa una depresión que es típica de una brecha de energía.

Como ya se mencionó, la obtención de juntas túnel mediante el método empleado en



Figura 25: Conductancia diferencial en función del voltaje obtenida en una junta túnel de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al, medida a 4 K (curva continua) y a 30 K (curva punteada). Obsérvese la depresión en la conductancia debido a que en el URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> se formó una onda de densidad de espín.
este estudio, presentó serias dificultades por lo cual no fue posible obtener una secuencia de medidas que permitiera determinar como cambia la brecha de la ODE al variar la temperatura.

# IV.1.3 Dependencia en temperatura de la brecha energética de la onda de densidad de espín

Para estudiar la dependencia con la temperatura de la brecha de energía prohibida de la ODE que se presenta en el URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, a temperaturas menores de 17.5 K, se prepararon contactos puntuales con un cristal del compuesto y alambre de tungsteno cubierto con oro. Se midió la característica dV/dI vs V de más de 50 contactos, a diferentes temperaturas.

La resistencia eléctrica de los contactos de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Au(W), con los que se estudió el estado antiferromagnético, varió entre 20 y 60  $\Omega$ . Considerando este rango de valores y empleando que  $l \sim 100$  Å [Hasselbach *et al.*, 1992],  $\rho \sim 40 \ \mu\Omega$  cm medida a 2 K [Rauchschwalbe, 1987], y la fórmula de interpolación de Wexler (1966) se encuentra que el radio de los contactos varió entre 20 y 140 Å. Dados los valores anteriores para el diámetro del contacto se puede decir que los contactos puntuales están en el límite difuso.

Con la idea de observar los efectos de la anisotropía, las medidas de la resistencia diferencial en función del voltaje, se obtuvieron haciendo contactos tales que la corriente fluyera preferencialmente en dirección paralela y perpendicular al eje c de la estructura cristalográfica.



Figura 26: Resistencia diferencial en función del voltaje de un contacto de  $URu_2Si_2-Au(W)$ , medida a diferentes temperaturas. Nótese la estructura que aparece alrededor de 19 K, temperatura a la que se forma una onda de densidad de espín en el  $URu_2Si_2$ . Las curvas se desplazaron verticalmente por claridad.

Las curvas características de dV/dI vs V de los contactos puntuales se midieron a diferentes temperaturas desde 2 K hasta 35 K. Este intervalo de temperatura cubre la región en el estado paramagnético y la región correspondiente al estado antiferromagnético del URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. El voltaje de polarización aplicado a los contactos fue de  $\pm$ 120 mV como máximo.

Las curvas características dV/dI vs V observadas en un contacto URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Au(W), cuando la corriente electrónica fluye en dirección paralela al eje c se muestran el la Fig. 26. En esta figura se pueden observar los siguientes puntos de interés: en primer lugar se observa la aparición de un máximo en dV/dI alrededor del origen de la escala de voltaje, conforme se disminuye la temperatura se puede notar que dicho máximo es asimétrico con respecto al origen. En segundo lugar se observan dos valles, uno a voltaje positivo y el otro a voltaje negativo, que se acentúan conforme se disminuye la temperatura. Ambas estructuras aparecen a 19 K, temperatura cercana a la temperatura en la que se origina el ordenamiento antiferromagnético que da lugar a la formación de la ODE. Hay que agregar que la separación en voltaje,  $V_{pp}$ , entre los valles se incrementa al bajar la temperatura.

En la Fig. 27 se muestran las curvas dV/dI vs V representativas de un contacto puntual en donde se hizo fluir la corriente electrónica en la dirección perpendicular al eje c. Se observa que el comportamiento general es similar al descrito en el párrafo anterior, sin embargo, se aprecia una diferencia importante; las estructuras observadas, los valles y el máximo a V=0 volt, aquí aparecen aproximadamente a 14 K.

En la Fig. 28 se muestra la dependencia en temperatura del máximo relativo en la



Figura 27: Resistencia diferencial de un contacto de  $URu_2Si_2$ -Au(W) en función del voltaje y de la temperatura. La corriente eléctrica se aplicó preferencialmente paralela al plano a-b de su estructura cristalográfica del  $URu_2Si_2$ .



Figura 28: Dependencia en la temperatura del máximo relativo de la resistencia diferencial cercana a V=0. Los cuadros son para el caso en que la corriente electrónica que fluye en el contacto es paralela al eje c, los círculos son para el caso en la corriente fluye  $\perp$  a c. Las líneas son una guía para el ojo.

resistencia diferencial  $R_0$  de las curvas mostradas en las figuras 26 y 27. En esta gráfica se puede observar de manera más clara el cambio en  $R_0$ , cerca de  $T_N$ , a 19 K y 14 K para el caso en que la corriente en el contacto fluye paralelamente y perpendicular al eje cristalográfico **c**, respectivamente.

#### IV.1.4 Contactos puntuales en el límite térmico

Dado que la longitud de coherencia del URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> es pequeña, 50 Å, resulta un tanto difícil obtener un contacto en el límite balístico. La mayoría de los contactos puntuales que se hicieron resultaron en el límite difuso, sin embargo se observaron algunos con características típicas de contactos en el límite térmico. Como ya se mencionó, los contactos que se encuentran en este límite presentan calentamiento en la región de contacto. En estas condiciones, la curva dV/dI vs V refleja el comportamiento de R(T).

La Figura 29 presenta dos curvas, una medida a 6.5 K y la otra a 0.680 K. La estructura que presentan estas curvas indican que el contacto de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Au(W) está en el límite térmico. Como se puede ver, las curvas son un tanto parecidas a las curvas observadas en el límite difuso, con la diferencia que presentan una estructura distinta alrededor de 5 mV. La curva medida a 0.680 K presenta además un valle a voltaje cero y un máximo relativo cerca de -0.5 mV. Estas estructuras se pueden considerar relacionadas con las transiciones de fase que sufre el URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>; la estructura a más alto voltaje está relacionada con la transición antiferromagnética y la de menor voltaje con la transición superconductora.

÷.,

98



Figura 29: Conductancia diferencial de un contacto de  $URu_2Si_2-Au(W)$  en el límite térmico. Las estructuras que se observan alrededor de 5 mV y cerca de -0.5 mV son resultado de las transiciones antiferromagnética y superconductora, debidas al calentamiento del contacto.

Empleando la ecuación 8, y considerando las estructuras presentes a 4.94 mV y a 5.77 mV (que corresponden a las curvas medidas a 0.68 K y 6.5 K respectivamente), se obtiene que la temperatura del contacto  $T_h$  es 15.8 K y 18.4 K en cada caso. Estos valores son muy cercanos a la transición antiferromagnética del URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.

En la curva medida a 0.68 K se observa, en el cuadrante de voltajes negativos, un cambio alrededor de 0.5 mV. Si se aplica la ecuación 8 para este caso, se obtiene una temperatura de 1.6 K, nuevamente el valor es cercano a la temperatura de transición superconductora (1.37 K) medida en este cristal.

IV.1.5 Espectroscopía de contacto puntual en el estado superconductor

En las secciones anteriores se han descrito los resultados relacionados con la ODE que se forma en el  $URu_2Si_2$ . En esta sección se presentan los resultados obtenidos cuando el compuesto se encuentra en el estado superconductor.

Para poder observar la resistencia diferencial de un contacto URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Au(W), cuando el URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> está en el estado superconductor, éste se tiene que enfriar a temperaturas menores que su temperatura crítica. Las curvas dV/dI vs V se midieron a diferentes temperaturas, entre 0.35 K y 2 K. El intervalo de voltaje que se empleó para polarizar los contactos puntuales fue de  $\pm$  2.5 mV.

En el caso de los contactos puntuales empleados para estudiar el estado superconductor, la resistencia del contacto con polarización cero varió entre 0.5 y 6  $\Omega$ . Para estos valores de la resistencia del contacto se obtiene que el radio del contacto está entre 320 Å y 3700 Å, según la ecuación 9. Nuevamente la mayoría de los contactos se



Figura 30: Resistencia diferencial en función del voltaje de un contacto puntual  $URu_2Si_2$ -Au(W), para diferentes temperaturas. En este caso la depresión en las curvas está asociada con la brecha superconductora del  $URu_2Si_2$ . Los valores de la temperatura asociada a cada curva corresponde con la columna de valores de la derecha. Las curvas están desplazadas verticalmente para mayor claridad.

encontraron en el límite difuso.

La figura 30 muestra una secuencia representativa de curvas obtenidas a diferentes temperaturas. Se puede observar que aproximadamente a 2 K aparece un mínimo que se va definiendo conforme se enfría el contacto, al mismo tiempo la separación en voltaje  $V_{pp}$  entre los dos máximos aumenta.

En los experimentos realizados a temperaturas menores de 2 K no fue posible aplicar voltajes de polarización mayores de 2.5 mV. La razón es que para valores mayores la temperatura del cristal se incrementa debido al calentamiento del contacto. Este inconveniente impidió observar en una sola curva la estructura asociada a la brecha de energía prohibida de la ODE y la brecha prohibida del estado superconductor.

# IV.2 HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>

#### IV.2.1 Resistencia vs temperatura

El cristal de  $HoMo_6S_8$  empleado en este estudio tiene una forma irregular, que muestra varias facetas, con un tamaño aproximado de  $2x1x1 \text{ mm}^3$ . En este caso la forma irregular del cristal no permite tener una manera simple de relacionar sus facetas con alguna de las direcciones de la estructura cristalográfica.

El cristal de HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> se caracterizó mediante medidas de resistencia a 4 terminales con corriente alterna. El comportamiento de R vs T es el típico de un superconductor reentrante. En la Fig. 31 (círculos) se puede observar que la temperatura de transición al estado superconductor  $T_{c1}$  es de 1.59 K y que a  $T_{c2}$ =0.65 K el compuesto reentra



Figura 31: Resistencia vs temperatura del  $HoMo_6S_8$ . Las diferentes curvas corresponden a medidas bajo un campo magnético.

al estado normal. La temperatura en donde la resistencia comienza a disminuir es 1.78 K, y la temperatura en donde la resistencia toma un valor cercano al del estado normal  $(T < T_{c2})$  se observa a 0.57 K. El valor de la resistencia a  $T < T_{c2}$  es aproximadamente el 98% de la resistencia medida por arriba de  $T_{c1}$ .

En la misma figura se incluye el comportamiento de la resistencia vs temperatura cuando se aplica un campo magnético a la muestra. El efecto del campo es reducir la región en donde el compuesto permanece en el estado superconductor. Para un campo mayor de 1000 G la resistencia es diferente de cero  $\Omega$ , pero aún se observa una disminución en la resistencia. Las curvas medidas con campo magnético aplicado tienen aproximadamente el mismo valor de la resistencia en  $T < T_{C2}$ , que para  $T \ge T_{C1}$ .

#### IV.2.2 Espectroscopía de contacto puntual en el estado superconductor

Los contactos puntuales de HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>-Au(W) se estudiaron para voltajes de polarización entre  $\pm$  8 mV, en un intervalo de temperatura entre 0.35 K y 2 K. Como se mencionó en el capítulo II, en este intervalo de temperatura el compuesto se puede encontrar en tres estados diferentes; en el estado ferromagnético, el superconductor o el estado normal.

En el caso del HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> la resistencia a polarización cero de los diferentes contactos estudiados varió entre 5 y 50  $\Omega$ . El camino libre medio electrónico en este compuesto, reportado por Bulaevskii *et al.* (1986), es de 50 Å. Peña y Sergent (1989) reportaron que la resistividad en este compuesto, medida a 2 K, es de 25  $\mu\Omega$  cm. Con estos datos y la fórmula de interpolación de Wexler (1966) se obtiene que el radio de los contactos varió entre 43 Å y 254 Å. Dados los valores anteriores para el radio del contacto, se puede decir que los contactos estudiados se encuentran en el régimen intermedio o difuso.

En la figura 32 se presentan las curvas características dV/dI en función del voltaje, se puede observar que estas curvas muestran dos estructuras interesantes: en primer lugar, a 1.8 K la curva presenta una depresión alrededor del origen de voltaje, formándose un mínimo local. Este mínimo se va haciendo más claro, y más pronunciado, conforme se disminuye la temperatura. La segunda estructura de interés que se observa, aparece aproximadamente a 0.65 K, en este caso es un máximo a cero volts. Este máximo crece conforme se enfría el contacto y al mismo tiempo hace disminuir la profundidad de la estructura que se inicia a 1.8 K.

#### IV.2.3 Efecto del campo magnético en la resistencia diferencial

Una forma de verificar si la estructura que aparece en las curvas de dV/dI vs V, a T=1.8 K, está relacionada con la brecha de energía prohibida, es someter el dispositivo a un campo magnético. Si la estructura tiene que ver con el estado superconductor ésta desaparecerá cuando el campo magnético sea igual o mayor al campo crítico.

La figura 33 muestra las curvas de dV/dI vs V obtenidas en un CP de HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>-Au(W), sometido a diferentes intensidades de campo magnético. Las curvas fueron medidas a 0.357 K. Como se puede observar, la curva medida sin campo magnético muestra tres máximos. Dos de ellos a  $\pm 1.7$  mV y el tercero a voltaje cero. Al aumentar el campo magnético aplicado se observa que los máximos a  $\pm 1.7$  mV desaparecen, como lo muestra la curva medida con 0.62 T. Este resultado es una fuerte indicación de que los máximos a  $\pm 1.7$  mV están relacionados con el estado superconductor.



Figura 32: Resistencia diferencial en función del voltaje de un contacto  $HoMo_6S_8$ -Au(W) a diferentes temperaturas. Las curvas fueron desplazadas verticalmente hacia arriba para mayor claridad.



Figura 33: Resistencia diferencial en función del voltaje en un contacto  $HoMo_6S_8$ -Au(W) medido a 0.357 K. Cada curva se midió con campo magnético diferente. Obsérvese como desaparece la estructura asociada con el estado superconductor.

107

# V DISCUSIÓN

# V.1 URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>

Las curvas de resistencia en función de la temperatura de los compuestos en estudio, muestran el comportamiento ya reportado en la literatura, tanto en el URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> [Maple *et al.*, 1986] como en el HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> [Ishikawa y Fischer, 1977]. Con la medida de esta propiedad se determinaron las temperaturas del transición, que en particular presentan los cristales estudiados. Cabe señalar que la temperatura crítica puede depender de las impurezas que contenga el compuesto, de ahí la importancia de caracterizar las muestras que se emplearon.

Las medidas de tunelaje electrónico en el URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> fueron muy importantes en la determinación de la brecha de energía prohibida asociada a la ODE. Para analizar la información obtenida de los experimentos de tunelaje electrónico (figura 25), se normalizó la curva medida a 4 K con la curva medida a 30 K. La curva ya normalizada se presenta en la figura 34 como una curva continua. Para determinar el valor de la brecha de energía de la ODE, se empleó una fórmula para la densidad de estados electrónicos, considerando T = 0 K, similar a la propuesta por Dynes *et al.* [Dynes *et al.*, 1978],

$$N_{ODE}(E) = Re \frac{|E - i\varepsilon_0|}{\sqrt{(E - i\varepsilon_0)^2 - \Delta_{ODE}^2}}$$
(13)

En esta relación E es la energía del electrón medida desde el nivel de Fermi,  $\Delta_{ODE}$ es la brecha de energía prohibida de la ODE,  $\varepsilon_0$  es un parámetro que en el caso de las



Figura 34: Conductancia diferencial de una junta túnel URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Al, medida a 4 K y normalizada con la curva medida a 30 K. Los círculos representan el ajuste hecho con la ecuación 13.

109

ODE está asociado con la anisotropía del sistema, que a su vez está relacionada con la manera en que la superficie de Fermi se anida en las diferentes direcciones del espacio recíproco. Valores de  $\varepsilon_0 \ll \Delta_{ODE}$  significarían que en la región en que se está midiendo, el sistema está perfectamente anidado.

Para justificar la aplicación de la Ec.13 a una curva medida a 4 K, hay que recordar que desde el punto de vista de la teoría BCS la brecha de energía cambia muy poco a temperaturas menores de  $0.4 T_C$ . En el presente caso, la temperatura a la que se midió la curva en el estado de ODE es aproximadamente de  $0.25 T_N$ . Esto permite pensar que a 4 K la brecha debe estar bien formada.

En la Fig. 34 se muestra la curva (círculos) que resulta de ajustar los datos experimentales empleando la Ec. 13. Los valores con los cuales se logró el mejor ajuste son;  $2\Delta_{ODE} = (11.7 \pm 0.2) \text{ meV}, \text{ y } \varepsilon_0 = 12 \text{ meV}.$  Hay que hacer notar que para  $\varepsilon_0 > 2\Delta_{ODE}$ la naturaleza del sistema se considerada como "gapless", debido a que el anidamiento de la superficie de Fermi no es perfecto [Huang y Maki, 1991]. Lo anterior hay que considerarlo en términos de que sólo en algunas direcciones de la superficie de Fermi se abre una brecha de energía.

Por lo anterior se puede hacer la consideración de que el valor de  $\varepsilon_0$  que mejor ajusta los datos experimentales, indica que sólo alguna porción de la superficie de Fermi se anidó [Huang y Maki, 1991]. Es interesante comentar que mediante medidas de calor específico se determinó que sólo un 40% de la superficie de Fermi se emplea para formar la ODE [Maple *et al.*, 1986].

La intensidad de la interación que acopla las excitaciones elementales y los espines de

los electrones que dan lugar a la ODE, puede ser estimada mediante la razón  $2\Delta/k_BT_N$ , que para un sistema en el que la interacción es débil toma el valor de 3.53. Dado el valor que se obtuvo para la brecha de energía de la ODE en el URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> se obtiene que  $2\Delta_{ODE}/k_BT_N = 7.2$ , este valor indica que el acoplamiento es fuerte. El valor obtenido es similar al medido en otros sistemas que presentan ODC o ODE [Grüner, 1994b].

Las curvas dV/dI vs V obtenidas en CP formados con URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> y Au(W) muestran una estructura que aparece alrededor de la temperatura de transición al estado antiferromagnético (Fig. 26 y 27). Esta estructura ha sido asociada a la brecha de la energía prohibida de la ODE [Naidyuk *et al.*, 1991; Nowack *et al.*, 1992; Hasselbach *et al.*, 1993a; Hasselbach *et al.*, 1992]. La observación de la estructura se debe a que las quasi-partículas son dispersadas por la presencia del condensado de la ODE, en forma análoga a las reflexiones de Andreev que se presentan en una unión formada por un metal normal (N) y un compuesto superconductor (S).

Las reflexiones de Andreev en una unión N-S ocurren cuando un electrón, del material en el estado normal, incide sobre la interfaz de la unión produciendo un par Cooper en el condensado del superconductor y un hueco en el metal normal, en este proceso se conserva la carga. El hecho de que se formen pares en el condensado se refleja, en una curva I vs V, como un aumento en su pendiente (conductividad eléctrica).

Cuando se tiene la unión de un metal normal y un material con ondas de densidad de carga o de espín, y un electrón del metal normal incide sobre la interfaz N-ODE, la reflexión se lleva a cabo mandando al electrón dispersado a otra región de la superficie de Fermi. En este caso no se presenta un cambio en el signo de la carga de la partícula reflejada, lo que se ve modificado es el signo del momento de la partícula. El efecto neto observado, en una curva I vs V, con este tipo de reflexión en una interfaz N-ODE es un aumento en la resistencia eléctrica. La descripción anterior se ha propuesto teóricamente para un sistema inhomogéneo de ondas de densidad de carga [Kasatkin y Pashitskii, 1984].

Regresando a las figuras 26 y 27, se puede observar que el máximo presente alrededor de voltaje igual a cero, se desplaza conforme el contacto se enfría. Este comportamiento se ha asociado con una deformación de la banda electrónica debida a la interfaz formada por la unión N-ODE, como sucede normalmente en uniones (tipo Schottky) entre un metal y un semiconductor [Hasselbach *et al.*, 1992]. Otra posibilidad, consiste en suponer que el corrimiento de este máximo esté relacionado con el anidamiento imperfecto de la superficie de Fermi.

Otra de las características que presentan las curvas de dV/dI vs V obtenidas en el URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, es una alta asimetría con respecto al origen de voltaje. Cálculos numéricos de la densidad de estados de sistemas con ODC u ODE, muestran alta asimetría con respecto al nivel de Fermi cuando se considera un sistema tridimensional altamente anisotrópico [Huang y Maki, 1989; Huang y Maki, 1991]. Como se sabe, las propiedades electrónicas del URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> son altamente anisotrópicas [Palstra *et al.*, 1985; Palstra *et al.*, 1986; Schoenes *et al.*, 1987; Franse *et al.*, 1987].

Es interesante observar que el inicio de la temperatura de transición al estado antiferromagnético es diferente dependiendo de la dirección en que se hace fluir la corriente electrónica en el CP, como se observa en las curvas de dV/dI vs V (figuras 26, 27 y 28). Se ha observado, en resultados de CP reportados en la literatura, que la estructura asociada con la ODE aparece a temperaturas diferentes; 18 K [Nowack *et al.*, 1992] y a 25 K [Hasselbach *et al.*, 1992; Hasselbach *et al.*, 1993a]. Estas diferencias en  $T_N$ podrían ser un indicio de que la superficie de Fermi se anida de manera diferente para las distintas direcciones de los vectores de onda en el espacio *k*. Por otro lado no se puede descartar la posibilidad de que el cambio en  $T_N$  pueda ser originado por efectos de presión. Estudios del comportamiento de  $T_N$  como función de la presión aplicada, muestran que cuando la presión se aplica en la dirección a de la estructura cristalina del URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, la temperatura de Néel aumenta a una razón de 126 mK/kbar. Cuando la presión es aplicada en la dirección c, la razón de cambio es de -41 mK/kbar [Bakker *et al.*, 1992]. Estos resultados indican que se puede obtener tanto un aumento como una disminución de la temperatura de transición magnética, dependiendo de la dirección en que se ejerce la presión.

Para analizar el comportamiento en temperatura de los valles observados en las figuras 26 y 27, se definió  $V_{pp}$  como la separación en voltaje que hay entre los dos valles. Como no se tiene forma de definir de manera directa la brecha, se considera que  $V_{pp}$  está relacionado con ella, de tal manera que, al normalizarlo con el valor correspondiente de  $V_{pp}$  a la temperatura más baja en la cual se midió la resistencia diferencial, se espera que el comportamiento sea representativo de la brecha de la ODE en función de la temperatura.

En la figura 35 se presenta la gráfica de  $V_{pp}(T)/V_{pp}(2K)$  en función de la temperatura reducida  $T/T_N$ . Los valores ahí graficados fueron obtenidos de las figuras 26 y 27. La





temperatura  $T_N$  se determinó como la temperatura en la que aparece la depresión en las curvas de la resistencia diferencial obtenidas de los CP.

En la figura 35 los cuadros llenos corresponden a los valores obtenidos cuando la corriente electrónica fluye preferencialmente al eje c, mientras que, los cuadros vacíos corresponden a la medida con la corriente preferencialmente paralela al plano **a-b**. También se incluyen resultados reportados en la literatura, en cuyo caso los valores de  $V_{pp}$  se determinaron de la misma forma en que se hizo en este trabajo; los círculos corresponden a los valores obtenidos de los artículos de Hasselbach *et al.* (1992, 1993), en donde  $T_N = 25$  K. Los datos representados con diamantes se obtuvieron del trabajo de Nowack *et al.* (1992). La línea continua representa el comportamiento que predice el modelo BCS para la evolución del parámetro de orden con la temperatura.

Es claro, de la figura 35, que tanto los datos obtenidos en el presente estudio, como los datos extraídos de las referencias antes citadas, siguen aceptablemente el modelo BCS. Recientemente se reportaron resultados obtenidos de contactos puntuales [Naidyuk *et al.*, 1995], en donde obtienen que la dependencia de la brecha prohibida asociada a la ODE en el URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, no se comporta como lo predice BCS. La manera en que determinan la brecha es un tanto elaborada; primero descomponen sus curvas dV/dI vs V en una parte simétrica y otra asimétrica, la parte simétrica la ajustan con una función Lorentzciana más una constante, tomando el intervalo de voltaje entre 10 y 30 mV. Toman la diferencia entre el ajuste y la curva experimental de donde resulta una curva tipo Gaussiana. Finalmente, la brecha la obtienen tomando el ancho de la curva a media altura. En conclusión, este método propone una solución *ad-hoc* para este problema, pero la física asociada para determinar el valor de la brecha de energía de la ODE no es clara.

Hasta aquí se han discutido únicamente los resultados relacionados con la ODE del URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, restringidos a un intervalo de temperatura entre 2 K y 35 K. A continuación se discutirán los resultados obtenidos en el mismo compuesto pero en el estado superconductor, esto es a temperaturas menores de 2 K.

Los resultados obtenidos en el estado superconductor muestran que la temperatura crítica del compuesto es de aproximadamente 2 K, observado de las medidas de CP. Este resultado es un tanto contradictorio con el valor de  $T_C = 1.37$  K obtenido de las medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura. Para justificar esta diferencia se pueden dar dos argumentos. El primero es la posibilidad de una mezcla de fases, en donde se tenga una fase minoritaria de mayor temperatura crítica que no se puede detectar en la medida de "bulto" que se obtiene con la resistencia eléctrica. La segunda posibilidad es el efecto de la presión sobre la  $T_C$ . Bakker *et al.* (1992) observan que la temperatura crítica del URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> cambia a una razón de 25 mK/kbar al aplicar la presión en la dirección c, y de -35 mK/kbar al aplicar la presión en la dirección a. Hay que mencionar que en las medidas reportadas la presión máxima aplicada fue de 2 kbar.

La causa más probable en el aumento de la temperatura crítica superconductora es el efecto de la presión sobre el cristal, ya que hasta la fecha no se han reportado temperaturas críticas mayores de 1.5 K en el URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Si se asume que los resultados de temperatura crítica en función de la presión, obtenidos por Bakker *et al.* (1992),



Figura 36: Voltaje entre los máximos v<br/>sT,observados en las curvas de dV/dIv<br/>sVobtenidas de un contacto puntual URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Au(W), con el URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> en el estado superconductor.

117

pueden ser extrapolados, se requeriría aplicar una presión de aproximadamente 20 kbar en la dirección c para aumentar la  $T_C$  en 0.5 K. Dadas las dimensiones del contacto (diámetro del orden de  $10^2$  Å) es posible que la presión ejercida por el alambre de Au(W) sobre el cristal sea de la intensidad adecuada para producir el aumento en la  $T_C$ . A la fecha no se han reportado experimentos en donde se estudie la variación de  $T_C$ , producidas por presiones de este orden en cristales de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Por otro lado, se han realizado experimentos en muestras policristalinas, en donde se han aplicado hasta 80 kbar de presión y se ha observado que la temperatura de Néel aumenta de 17.5 K hasta 38 K [Iki *et al.*, 1992].

Existe un antecedente en el que se reporta la observación del efecto de la presión ejercida por una punta, en contactos puntuales de CeCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-W [Steglich *et al.*, 1994]. El CeCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> es un compuesto en el cual se forma una red de Kondo y además tiene una transición antiferromagnética a  $T_N = 4.1$  K. Este compuesto sufre una transición al estado superconductor cuando se somete a una presión hidrostática  $\geq$  70 kbar. Los experimentos de contacto puntual, realizados empleando una punta de tungsteno, muestran que la  $T_N$  depende de la presión ejercida sobre la punta, decreciendo conforme se aumenta la presión. Observan que a una presión dada, las curvas características del CP muestran una estructura que asocian con una brecha superconductora. Steglich *et al.* (1994) argumentan que para presiones mayores de 70 kbar la estructura cristalográfica del CeCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> se modifica y alcanza dimensiones similares a la celda del CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (fermión pesado superconductor), razón por la cual el CeCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> se vuelve un superconductor. En la figura 36 se presenta la gráfica del voltaje entre los máximos  $(V_{pp})$  observados en las curvas dV/dI vs V (figura 30), normalizados al valor correspondiente a la temperatura más baja, como función de la temperatura. El comportamiento de  $V_{pp}(T)/V_{pp}(325 \text{ mK})$  es muy parecido al que predice el modelo BCS para la brecha superconductora y concuerda con los resultados ya reportados [Nowack *et al.*, 1992]. Cabe hacer notar que no se tiene un modelo en el cual se asocie el voltaje entre los picos con la brecha superconductora  $(2\Delta)$ , aquí se está suponiendo que al normalizar su valor, el cociente en función de la temperatura es representativo de la evolución de la brecha con la temperatura.

Si se considera que  $2V_{pp}(T = 325 \text{ mK}) = 2\Delta = 0.96 \text{ meV y } T_C = 2 \text{ K}$ , la cantidad  $2\Delta/k_BT_C$  es igual a 5.6, mientras que desde el punto de vista del modelo BCS la razón  $2\Delta/k_BT_C = 3.53$  (acoplamiento débil), hay que recordar que el modelo de BCS está propuesto para un superconductor con simetría *s* y que existe el antecedente de que el URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> no es de este tipo [Hasselbach *et al.*, 1993a]. Finalmente hay que comentar que por desgracia, los resultados de contacto puntual no permiten determinar el valor de  $\Delta$  de manera directa, aunque algunos autores [Nowack *et al.*, 1987] proponen tomar la anchura, a media altura, de la estructura que se asocia al estado superconductor para determinar de manera aproximada la brecha superconductora. El problema en esta aproximación es que no se sustenta con argumentos físicos. Considerar  $\Delta=V_{pp}$  permite obtener un valor razonable para  $2\Delta/k_BT_C$ , pero es necesario respaldar esto con argumentos físicos, que por el momento no se tienen.

## V.2 HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>

Hasta lo que se sabe, el  $HoMo_6S_8$  no ha sido estudiado empleando la espectroscopía de contacto puntual ni con la técnica de tunelaje electrónico, sin embargo, ha sido estudiado ampliamente el estado superconductor y el estado ferromagnético empleando diversas técnicas, como ya se mencionó en el capítulo II.

Una de las propiedades ya estudiadas es el comportamiento de la resistencia eléctrica como función de la temperatura. En el capítulo anterior se presentaron las curvas de Rvs T obtenidas en el cristal de HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> estudiado. Un punto importante de recalcar es que la resistencia eléctrica, a temperaturas menores de  $T_{C2}$ , es menor que la resistencia a temperaturas mayores que  $T_{C1}$ . En la figura 37 se presenta la curva de resistencia en función de la temperatura normalizada con el valor de la resistencia medida a 2 K. Como se puede observar, una vez que el HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> recupera el estado normal, al ir bajando la temperatura, la resistencia no alcanza el 100% del valor observado para  $T > T_{C1}$ . Este comportamiento es interpretado como resultado de la presencia del estado superconductor, a pesar de la presencia de un estado ferromagnético. El estado normal se recupera totalmente si se aplica un campo magnético mayor al campo crítico (0.32 T) [Burlet *et al.*, 1995].

La anomalía observada en las curvas dV/dI vs V, que aparece alrededor de 1.8 K, está relacionada con la brecha de energía que se abre en la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi. Como se sabe, la brecha evoluciona con la temperatura; el ancho de la brecha aumenta al disminuir la temperatura. En la figura 32 se puede



Figura 37: Resistencia normalizada con R(T = 2K) en función de la temperatura. Se puede observar que la resistencia por abajo de  $T_{C2}$  sólo alcanza el 95% del su valor a  $T > T_{C1}$ .

observar como los máximos relativos reflejan el comportamiento descrito arriba. Como en el caso del URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, se define el voltaje entre los dos máximos como  $V_{pp}$  y, en este caso, también se define el voltaje  $V_{pm}$  como el voltaje entre los máximos de la curva medida a  $T_{C2}$ =0.65 K. La razón por la que se define  $V_{pm}$  a esa temperatura y no a la mínima es que a esa temperatura aparece una nueva estructura que se considera está relacionada con el estado ferromagnético, y que conforme se disminuye la temperatura, crece haciendo disminuir el fondo de la estructura relacionada al estado superconductor.

Para determinar el comportamiento de la estructura, descrita en el párrafo anterior, como función de la temperatura, se graficó  $V_{pp}(T)/V_{pm}$ . Como se puede ver en la figura 39 (cuadros) tiene un comportamiento muy parecido al que predice el modelo de BCS para la brecha superconductora. Para temperaturas menores que  $T_{C2}$  se observa un ligero cambio en  $V_{pp}(T)/V_{pm}$ , sin embargo, es tan pequeño que es difícil asociarlo con el ordenamiento magnético.

Para observar el efecto del ordenamiento magnético sobre el estado superconductor, reflejado en la curva dV/dI vs V, es razonable considerar que el área encerrada (A) entre una curva medida a  $T > T_{C1}$  y una medida a  $T < T_{C1}$  (figura 38) está relacionada con la corriente neta asociada a los electrones que pasan a la banda de conducción como resultado de las reflexiones de Andreev. Con esa misma idea se puede considerar que los cambios de la diferencia de áreas, para temperaturas menores que  $T_{C2}$ , son un reflejo del efecto del ordenamiento magnético sobre los pares de Cooper que forman el estado superconductor. En la gráfica 39 se muestra el comportamiento del área normalizada  $A/A_m$  como función de la temperatura (círculos negros), en donde  $A_m$  es la diferencia del



Figura 38: Para observar el efecto del ordenamiento magnético sobre el estado superconductor, en un contacto puntual de HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>-Au(W), se determinó el área encerrada entre una curva dV/dI vs V medida a  $T > T_{C1}$  y las curvas medidas a  $T < T_{C1}$ .

área correspondiente a la curva medida a  $T_{C2}$ . Como se puede observar, para temperaturas menores de  $T_{C2}$ , esta razón se reduce apreciablemente. Este comportamiento está de acuerdo con el hecho de que al disminuir la temperatura los dominios magnéticos crecen, aumentando el campo magnético interno, lo cual produce el rompimiento de pares de Cooper. Esta observación concuerda con el incremento del orden magnético, observado mediante medidas de difracción de neutrones [Lynn *et al.*, 1981a]. Otra observación que se puede hacer en esta gráfica, es que el comportamiento de  $A(T)/A_m$  está más alejado, en comparación a  $V_{pp}(T)/V_{pm}$ , del comportamiento que predice el modelo de BCS, esto podría ser interpretado como que la razón de áreas no está relacionada directamente con la brecha superconductora, a diferencia de la razón  $V_{pp}/V_{pm}$ .

El hecho de que  $V_{pp}(T)/V_{pm}$  se comporte similar a lo que predice el modelo de BCS, aún a temperaturas por abajo de  $T_{C2}$ , a diferencia del comportamiento de  $A(T)/A_m$ , sugiere la posibilidad de que el efecto del campo magnético interno sobre el estado superconductor sea el rompimiento de pares de Cooper, disminuyendo así su número, sin afectar las características del estado superconductor (por ejemplo  $\Delta$ ).

Estas observaciones sugieren que, al menos entre 0.35 K y 0.65 K, el estado superconductor y el ferromagnetismo están presentes en el mismo espécimen. En este sentido, algunos aspectos que refuerzan la idea de la coexistencia de estos dos fenómenos son: primero que en las medida de R vs T se observa que la resistencia es menor, para  $T < T_{C2}$ , lo cual sugiere que algunas regiones del material permanecen en el estado superconductor, a pesar de tener una resistencia eléctrica mayor que cero. El segundo argumento se basa en el hecho de que el estado ferromagnético se caracteriza por la

formación de dominios magnéticos. Estos dominios tienen un tamaño finito, que se incrementa conforme el sistema se va ordenando al bajar la temperatura. Las fronteras entre dominios magnéticos presentan regiones en donde el campo magnético es casi nulo, o al menos con  $H < H_{C2} \simeq 0.38 \pm 0.02$  T [Giroud et al., 1987]. Ya que las dimensiones de las paredes de los dominios magnéticos pueden llegar a ser de cientos de angstroms, se puede esperar que en esas regiones el estado superconductor pueda existir. Finalmente se puede decir que la presencia de superconductividad en el  $HoMo_6S_8$  está limitada por dos características; que el campo magnético interno sea menor que  $H_{C2}$  y que las regiones con campo cero sean mayores que la longitud de coherencia ( $\xi_0\simeq 200$ Å) [Burlet et al., 1995]. El tercer argumento es que, dado que los contactos están en el régimen difuso, la región en la que los electrones se ven dispersados, y que se refleja en la característica dV/dI vs V, se reduce a unos cuantos angstroms [Duif et al., 1989], lo cual permite considerar que el contacto puede "sensar" las regiones en donde el campo magnético interno es despreciable.

En cuanto a las medidas de dV/dI vs V con campo magnético aplicado, permitieron demostrar que la estructura que aparece a 1.8 K se debe sin lugar a dudas al estado superconductor del HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>. plano a-b ocurre a 14 K.

- En el estado superconductor los resultados obtenidos en los contactos puntuales de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Au(W) indican que la temperatura de transición al estado superconductor es 2 K, a diferencia de la temperatura crítica (1.37 K) determinada por medidas de resistencia eléctrica. Esta diferencia se propone que es originada por la presión que ejerce el alambre de Au(W) sobre el cristal de URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.
- La brecha prohibida del estado superconductor depende de la temperatura de manera similar a como lo propone el modelo de BCS.
- Los resultados obtenidos confirman que en el URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, a  $T < T_C$ , coexisten el estado superconductor con el estado antiferromagnético que da lugar a una onda de densidad de espín.

Las medidas realizadas en contactos puntuales de  $HoMo_6S_8$ -Au(W) permitieron obtener las siguientes conclusiones:

- La dependencia de la brecha superconductora del HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> evoluciona con la temperatura de manera similar al comportamiento que predice el modelo de BCS, aún a temperaturas menores de la temperatura de transición ferromagnética.
- El efecto del ordenamiento magnético se refleja en las curvas de dV/dI vs V como una estructura centrada en el cero de voltaje que crece conforme la temperatura disminuye.

- La dependencia en temperatura del área encerrada entre dos curvas dV/dI vs V, una medida a  $T > T_{C1}$  y las otras a  $T < T_{C1}$ , disminuye notablemente para  $T < T_{C2}$ . Lo anterior parece indicar que el crecimiento de los dominios magnéticos reduce el número de pares de Cooper sin modificar el tamaño de la brecha superconductora.
- Los experimentos realizados confirman que, para  $T < T_{C2}$ , existe una competencia entre el estado superconductor y el ordenamiento ferromagnético, coexistiendo en regiones diferentes del material.

El estudio realizado en esta tesis contribuye al entendimiento de los procesos electrónicos que se desarrollan en materiales que presentan superconductividad y magnetismo. Es claro que se requiere de una mayor cantidad de experimentos, en los compuestos aquí estudiados así como en otros que presenten características similares. Una técnica que podría dar información interesante sobre este problema es el microscopio de tunelaje electrónico de barrido (STM). Con esta técnica se podrían realizar estudios de espectroscopía de tunelaje y así, por ejemplo, examinar comportamientos locales de las características electrónicas como los parámetros de orden superconductor y magnético, tanto en función de la temperatura como de la posición.

## LITERATURA CITADA

Abrikosov, A. A. y L. P. Gor'kov. 1961. Contribution to the theory of superconducting alloys with paramagnetic impurities. *Sov. Phys. JETP*, 12:1243-1253.

- Adler, J. G. y J. E. Jackson. 1966. System for observing small nonlinearities in tunnel junctions. *Rev. Sci. Inst.*, **37**:1049–1054.
- Bakker, K., A. de Visser, E. Brück, A. A. Menovsky, y J. J. M. Franse. 1992. Anisotropic variation of  $T_c$  and  $T_N$  in URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> by uniaxial pressure. J. Magn. Magn. Mater., 108:63-64.
- Blonder, G. E., M. Tinkham, y T. M. Klapwijk. 1982. Transition from metallic to tunneling regimes in superconducting microconstrictions: Excess current, charge imbalance, and supercurrent conversion. *Phys. Rev. B*, 25:4515-4531.
- Blonder, G. E. y M. Tinkham. 1983. Metallic to tunneling transition in Cu-Nb point contacts. *Phys. Rev. B*, 27:112-118.
- Brandt, N. B. y V. V. Moshchalkov. 1984. Concentrated Kondo systems. En: D. Sherrington (ed.). Advances in Physics, volumen 33. Taylor & Francis, London, 373-467 pp.
- Broholm, C., J. K. Kjems, W. J. L. Buyers, P. Matthews, T. T. M. Palstra, A. A. Menovsky, y J. A. Mydosh. 1987. Magnetic excitation and ordering in the heavy-electron superconductor URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 58:1467–1470.
- Burlet, P., A. Dinia, S. Quezel, J. Rossat-Mignod, J. L. Genicon, A. Benoit, J. Flouquet, R. Tournier, R. Horyn, O. Peña, y M. Sergent. 1986. Neutron and magnetization studies of the coexistence of superconductivity and magnetism in HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> single crystal. J. Magn. Magn. Mater., 57-54:1534-1536.
- Burlet, P., A. Dinia, S. Quezel, W. A. C. Erkelens, J. Rossat-Mignod, R. Horyn, O. Peña, C. Geantet, M. Sergent, y J. L. Genicon. 1987. A neutron scattering study of the coexistence of magnetism and superconductivity in HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> single crystals. *Physica*, 148B:99-105.
- Burlet, P., J. Flouquet, J. L. Genicon, R. Horyn, O. Peña, y M. Sergent. 1995. Magnetism and superconductivity in the Chevrel phase HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>. *Physica B*, 215:127– 133.
- Caspary, R., P. Hellmann, M. Keller, G. Sparn, C. Wassilev, R. Köhler, C. Geibel,

Abrikosov, A. A. 1965. Physics, 2:5.
S. Schank, F. Steglich, y N. E. Phillips. 1993. Unusual ground-state of  $UPd_2Al_3$ : implications for the coexistence of heavy fermion superconductivity and local-moment antiferromagnetism. *Phys. Rev. Lett.*, **71**:2146-2149.

- Chevrel, R., M. Sergent, y J. Prigent. 1971. Sur de nouvelles phases sulfurées ternaires du molybdène. J. Solid State Chem., 3:515-519.
- Crisan, M. 1989. Theory of Superconductivity. World Scientific, Singapore, 298 pp.
- Duif, A. M., A. G. M. Jansen, y P. Wyder. 1989. Point-contact spectroscopy. J. Phys.: Condens. Matter, 1:3157-3189.
- Dynes, R. C., V. Narayanamurti, y P. Garno. 1978. Direct measurement of quasiparticlelifetime broadening in a strong-coupled superconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 41:1509-.
- Escudero, R., F. Morales, y P. Lejay. 1994. Temperature dependence of the antiferromagnetic state in URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> by point-contact spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 49:15271-15275.
- Fawcett, E. 1988. Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium. Rev. Mod. Phys., 60:209-283.
- Fertig, W. A., D. C. Johnston, L. E. DeLong, R. W. McCallum, M. B. Maple, y B. T. Matthias. 1977. Destruction of superconductivity at the onset of long-range magnetic order in the compound ErRh<sub>4</sub>B<sub>4</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 38:987–990.
- Fisk, Z., H.R. Ott, T. M. Rice, y J. L. Smith. 1986. Heavy-electron metals. Nature, 320:124-129.
- Fisk, Z., D. W. Hess, C. J. Pethick, D. Pines, J. L. Smith, J. D. Thompson, y J. Q. Willis. 1988. Heavy electron metals: new highly correrlated states of matter. *Science*, 239:33-42.
- Franse, J. J. M., A. A. Menovsky, A. de Visser, J. van der Berg, y G. J. Nieuwenhuys. 1987. Crystal-field effects in the magnetic and thermal properties of URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. J. Appl. Phys., 61:3383-3384.
- Geibel, C., S. Thies, D. Kaczorowski, A. Mehner, A. Granel, B. Seidel, U. Ahlheim,
  R. Helfrich, K. Petersen, C. D. Bredl, y F. Steglich. 1991. A new heavy-fermion superconductor: UNi<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>. Z. Phys. B -Condensed Matter, 83:305-306.
- Giaever, I. y K. Megerle. 1961. Study of superconductors by electron tunneling. *Phys. Rev.*, **122**:1101–1111.
- Giaever, I. 1960a. Energy gap in superconductors measured by electron tunneling. *Phys. Rev. Lett.*, 5:147–148.
- Giaever, I. 1960b. Electron tunneling between two superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 5:464-466.
- Ginzburg, V. L. 1957. Ferromagnetic superconductors. Sov. Phys. JETP, 4:153-160.
- Giroud, M., J. L. Genicon, R. Tournier, C. Geantet, O. Peña, R. Horyn, y R. Tournier. 1987. Magnetic field-induced superconductivity in the ferromagnetic state of HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>. J. Low. Temp. Phys., 69:419-450.

Grüner, G. 1994a. The dynamics of spin-density waves. Rev. Modern Phys., 66:1-24.

Grüner, G. 1994b. Density waves in solids. Addison-Wesley, New York, 259 pp.

Harrison, W. A. 1961. Tunneling from an independent-particle point of view. *Phys. Rev.*, **123**:85-89.

- Hasselbach, K., P. Lejay, y J. Flouquet. 1991. A single superconducting transition in URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. comparison with UPt<sub>3</sub>. *Phys. Lett. A*, **156**:313-316.
- Hasselbach, K., J.R. Kirtley, y P. Lejay. 1992. Point-contact spectroscopy of superconducting URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 46:5826–5829.
- Hasselbach, K., J. R. Kirtley, y P. Lejay. 1993a. Point contact measurements of URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. *Physica B*, **186-188**:201–206.
- Hasselbach, K., J.R. Kirtley, y J. Flouquet. 1993b. Simetry of the gap in superconducting URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 47:509-512.
- Huang, X.-Z. y K. Maki. 1989. Density of states of quasi-one-dimensional charge-density and spin-density waves. *Phys. Rev. B*, 40:2575–2577.
- Huang, X. y K. Maki. 1991. Imperfect nesting and density of states in charge and spin density waves. *Synthetic Metals*, **41-43**:3827–3832.
- Iki, K., G. Oomi, Y. Uwatoko, H. Takahashi, N. Mori, Y. Onuki, y T. Komatsubara. 1992. The effect of pressure on the Néel temperature of URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. J. of Alloys and Compounds, 181:71-75.
- Ishikawa, M. y  $\phi$ . Fischer. 1977. Destruction of superconductivity by magnetic ordering in Ho<sub>1.2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>. Solid State Commun., 23:37-39.
- Jaccarino, V. y M. Peter. 1962. Ultra high field superconductivity. *Phys. Rev. Lett.*, 9:290-292.
- Jansen, A. G. M., A. P. van Gelder, y P. Wyder. 1980. Point-contact spectroscopy in metals. J. Phys.: Solid St. Phys., 13:6073-6118.
- Kagayama, T., G. Oomi, K. Iki, N. Mori, Y. Onuki, y T. Komatsubara. 1994. Effect of presure on the electrical resistivity of URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. J. Alloys Comp., 213-214:387-390.
- Kasatkin, A. L. y É. A. Pashitskii. 1984. Analog of the Andreev reflection of quasiparticles in low-dimensional conductors with a charge-density wave. Sov. J. Low Temp. Phys., 10:640-641.
- Knetsch, E. A., J. J. Petersen, A. A. Menovsky, M. W. Meisel, G. J. Nieuwenhuys, y J. A. Mydosh. 1992. Characterization of the superconducting transition in singlecrystal URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Europhys. Lett., 19:637-642.
- Kulik, I. O., A: N. Omel'yanchuk, y R. I. Shekhter. 1977. Electrical conductivity of point contact microbridges and phonon impurity spectroscopy in normal metals. Sov. J. Low Temp. Phys., 3:740-748.
- Lynn, J. W., G. Shirane, W. Thomlinson, y R. N. Shelton. 1981. Competition between ferromagnetism and superconductivity in HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 46:368-371.
- Lynn, J. W., G. Shirane, W. Thomlinson, R. N. Shelton, y D. E. Moncton. 1981. Magnetic properties of the reentrant ferromagnetic superconductor HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>. *Phys. Rev. B*, 24:3817–3829.

- Lynn, J. W., R. Pynn, J. Joffrin, J. L. Ragazzoni, y R. N. Shelton. 1983. Investigation of the modulated magnetic phase of superconducting HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>. Phys. Rev. B, 27:581– 584.
- Maple, M. B., J. W. Chen, Y. Dalichaouch, T. Kohara, C. Rossel, M. S. Torikachvili, M. W. McElfresh, y J. D. Thompson. 1986a. Partially gapped fermi surface in the heavy-electron superconductor URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 56:185–188.
- Maple, M. B. 1976. Superconductivity: A probe of the magnetic state of local moments in metals. *Appl. Phys.*, 9:179–204.
- Maple, M. B. 1986b. Novel types of superconductivity in *f*-electron systems. *Physics Today*, March:72–80.
- Maple, M. B. 1995. Interplay between superconductivity and magnetism. *Physica B*, **215**:110–126.
- Matsuda, K., Y. Kohory, y T. Kohara. 1996. Existence of line nodes in the superconducting energy gap of the antiferromagnetic superconductor URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> -<sup>101</sup>Ru NQR study-. J. Phys. Society Jap., 65:679-682.
- Matthias, B. T., H. Suhl, y E. Corenzwit. 1958. Spin exchange in superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 1:92-94.
- Matthias, B. T., H. Suhl, y E. Corenzwit. 1958a. Ferromagnetic superconductors. Phys. Rev. Lett., 1:449-450.
- McElfresh, M. W., J.D. Thompson, J.O. Willis, M.B. Maple, T. Kohara, y M.S. Torikachvili. 1987. Effect of pressure on competing electronic correlations in the heavy-electron system URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 35:43-47.
- McMillan, W. L. y J. M. Rowell. 1965. Lead phonon spectrum calculated from superconducting density of states. *Phys. Rev. Lett.*, 14:108-112.
- McMillan, W. L. y J. M. Rowell. 1969. Tunneling and strong-coupling superconductivity. En: R. D. Parks (ed.). Superconductivity, volumen 1. Marcel Dekker, Inc., New York, 561-613 p.
- Menovsky, A. y J. J. M. Franse. 1983. Crystal growth of some rare earth and uranium intermetallics from the melt. J. Crystal Growth, 65:286-292.
- Morales, F., R. Escudero, y P. Lejay. 1994. The antiferromagnetic state in the heavy fermion superconductor URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. En: J. L. Morán-López y J. M. Sanchez (eds.). New trends in Magnetism, Magnetic Materials, and Their Appications. Plenum Press, New York, 337-345.
- Morales, F., R. Escudero, A. Briggs, P. Monceau, R. Horyn, F. LeBerre, y O. Peña. 1996. Point contact spectroscopy on the ferromagnetic superconductor HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>. *Physica B*, 218:193-196.
- Naidyuk, Y. G., O. E. Kvitnitskaya, I. K. Yanson, A. Nowack, y A. A. Menovsky. 1995. Anisotropy of point-contact characteristics of URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> in the normal state. Low Temp. Phys., 21:236-240.

Naidyuk, Yu. G., A. Nowack, I. K. Yanson, y P. N. Chubov. 1991. Point contact investi-

gations of the heavy fermion compound URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> in the normal and superconducting states. *Sov. J. Low Temp. Phys.*, 17:614–615.

- Nowack, A., A. Heinz, F. Oster, D. Wohlleben, G. Güntherodt, Z. Fisk, y A. Menovsky. 1987. Point-contact spectra of the heavy-fermion superconductors UBe<sub>13</sub> and UPt<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, 36:2436–2439.
- Nowack, A., Yu. G. Naidyuk, P. N. Chubov, I. K. Yanson, y A. Menovsky. 1992. Pointcontact study on the heavy-fermion system URu<sub>2</sub>si<sub>2</sub>. Z. Phys. B, 88:295-301.
- Palstra, T. T. M., A. A. Menovsky, J. van den Berg, A. J. Dirkmaat, P. H. Kes, G. J. Nieuwenhuys, y J. A. Mydosh. 1985. Superconducting and magnetic transitions in the heavy-fermion system URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 55:2727-2730.
- Palstra, T. T. M., A. A. Menovsky, y J. A. Midosh. 1986. Anisotropic electrical resistivity of the magnetic heavy-fermion superconductor URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 33:6527– 6530.
- Parks, R. D. 1969. Superconductivity, volumen 1. Marcel Dekker, Inc., New York. 664 pp.
- Peña, O., R. Horyn, M. Potel, J. Padiou, y M. Sergent. 1985. Crystal structure and normal state physical properties of  $Ho_x Mo_6 S_8$  (0.88  $\leq x \leq 1.0$ ) single crystals. J. Less Commun Met., 105:105-117.
- Peña, O. y M. Sergent. 1989. Rare earth based chevrel phases REMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>: crystal growth, physical and superconducting properties. *Prog. Solid. St. Chem.*, **19**:165–281.
- Ramirez, A. P., T. Siegrist, T. T. M. Palstra, J. D. Garett, E. Bruck, A. A. Menovsky, y J. A. Mydosh. 1991. Superconducting phases of URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 44:5392– 5395.
- Rauchschwalbe, U. 1987. Magnetic properties of the heavy-fermion superconductors. *Physica*, **147B**:1–80.
- Schoenes, J., C. Schönenberger, J. J. M. Franse, y A. A. Menovsky. 1987. Hall-effect and resistivity study of the heavy-fermion system URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Phys. Rev. B, 35:5375-5378.
- Steglich, F., C. Geibel, K. Gloos, G. Olesch, C. Schank, C. Wassilew, A. Loidl, A. Krimmel, y G. R. Stewardt. 1994. Heavy fermions: typical phenomena and recent developments. J. Low Temp. Phys., 95:3–22.
- Stewart, G. R. 1984. Heavy-fermion systems. Review of Modern Physics, 56:755-786.
- Suhl, H. 1965. Dispersion theory of the Kondo effect. Phys. Rev., 138:A515-A523.
- Tinkham, M. 1975. Introduction to superconductivity. McGraw-Hill, New York, 295 pp.
- Wexler, G. 1966. The size effect and the non-local Boltzmann transport equation in orifice and disk geometry. *Proc. Phys. Soc.*, 89:927-941.
- White, R. M. y T. H. Geballe. 1979. Long range in solids. Academic Press, Boston, 413 pp.
- Wolf, E. L. 1989. Principles of Electron Tunneling Spectroscopy. Oxford University Press, New York, 576 pp.

Yanson, I. K. 1974. Sov. Phys. JETP, 39:506.

- Yanson, I. K. 1983. Point-contact spectroscopy of the electron-phonon interaction in pure metals (review). Sov. J. Low. Temp. Phys., 9:343-360.
- Ziman, J. M. 1972. Principles of the theory of solids. Cambridge University Press, London, 435 pp.

Zwicknagl, G. 1992. Quasi-particles in heavy fermion systems. En: Advances in Physics, volumen 41. Taylor & Fancis, 203–302 p.

# APÉNDICE

# Trabajos publicados

En este apéndice se presentan los trabajos publicados producto de esta tesis.

#### VOLUME 49, NUMBER 21

# Temperature dependence of the antiferromagnetic state in URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> by point-contact spectroscopy

R. Escudero and F. Morales

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, A partado Postal 70-360, México, Distrito Federal, 04510, México

#### P. Lejay.

Centre de Recherches sur les Tres Basses Temperatures, Centre National de la Recherche Scientifique, Boite Postal 166X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Received 22 October 1993; revised manuscript received 17 January 1994)

Point-contact spectroscopy has been used to study the temperature evolution of the spin-densitywave (SDW) behavior of a URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> single crystal. In the c direction at a temperature of 19 K, we observe the onset of an asymmetric structure in the dV/dI versus V characteristic, and this has been correlated with the development of a SDW gap. We observe that the data follow a BCS behavior. In addition, we have performed tunneling experiments that indicate that only portions of the Fermi surface are being gapped. From these data we have measured the energy gap,  $2\Delta = 11.7$  meV, and the ratio  $2\Delta/K_BT_N$  which gives a value of the order of 7.2.

Heavy fermion superconducting systems (HF) have many interesting characteristics that are still not very well understood. One of the important aspects that merits careful study is the behavior of the normal state, particularly at temperatures where in some systems a magnetic order begins to build up. The transition from a paramagnetic state to antiferromagnetic order (AF), which in general occurs at low temperatures, is a process that is, also, not entirely understood. Clarifying this transition may provide information about the nature of the correlations and elementary excitations, for example of the spin fluctuations that may be involved in the pairing mechanism of superconductivity.

The heavy fermion superconductor URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> presents the above features; a weak AF transition at about 17.5 K, along with intense spin-wave excitations characteristic of a localized f-electron system in which the ordered moment is approximately  $0.04\mu_B$  along the c axis,<sup>1-3</sup> a superconducting transition temperature at around  $T_c = 1.2$ K, and Sommerfeld constant of  $\gamma = 180 \text{ mJ/mol } \text{K}^2$ . The effects of the AF ordering can be readily observed by measurements of resistivity and magnetic susceptibility, and this aspect has been verified by inelastic neutron scattering experiments.<sup>4,5</sup> This AF ordering exists at temperatures well above the superconducting transition temperature, coexists with the superconducting state below the transition temperature, and is a feature present in many heavy fermion systems. The interplay between these two physical processes, which may compete for similar portions of the Fermi surface, is also a mechanism that is not clearly understood. Indeed this may be one of the reasons why the symmetry of the superconducting ground state for heavy fermions is different than that of the BCS superconductors.<sup>6</sup>

An interesting aspect of the HF systems is that the AF arises through the nesting of parts of the Fermi surface. This transition to a new kind of condensate lowers the energy ground state of the system as this approaches its ground state, and opens an energy gap around the Fermi level.<sup>7</sup> In theory, the spin-density-wave (SDW) system must evolve in temperature in exactly the same way as does the condensate of the superconducting BCS system.<sup>8</sup>

Point-contact spectroscopy has been used to probe some of the scattering processes that occur in metals and also in heavy fermions. In particular in the past it was used to investigate both the antiferromagnetic and superconducting states of  $URu_2Si_2$ .<sup>9-11</sup> In these studies, the authors related the strong anomalies observed in the characteristic curves of their point contacts as due to the antiferromagnetic behavior below  $T_N$ . Hasselbach *et al.*<sup>10</sup> related these features to a gap that develops as the temperature is lowered below  $T_N$ . In this paper we report measurements of the differential resistance versus voltage of point contacts and tunnel junctions, made in the *c* direction of a single crystal of the heavy fermion system URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.

The high quality single crystals used in these experiments were grown in a Czochralski triarc furnace and annealed at 850 °C; this process has been described elsewhere.<sup>12</sup> For the single crystal used in this experiment we measured the superconducting transition temperature  $T_c = 1.37$  K, together with the width of the transition  $\Delta T = 0.15$  K, and these results confirm the high quality of the crystal. The point contacts were made by placing fine gold wires with sharpened tips on the crystal along the c crystallographic direction. The differential resistance R = dV/dI versus the applied bias voltage V was measured in the range of  $\pm 100$  mV, at temperatures in the range 1.7 K  $\leq T \leq$  35 K, using conventional modulation and lockin techniques. The measurements with the point contacts gave differential resistances at zero bias,  $R_0 = (dV/dI)_{V=0}$ , of the order of 20  $\Omega$  to 60  $\Omega$ . From considerations of the Knudsen ratio K = l/d, where l is the electronic mean free path and d is the radius of the contact, our point contacts are in the regime  $K \approx 1-2$ ,

49 15 271

and can be considered to be within the Knudsen limit.<sup>13</sup> Determination of the radii of the contacts was made using Sharvin's formula plus a Maxwell term multiplied by the function  $\Gamma(K)$ ; this last is a slowly varying function of the Knudsen number. We employed an interpolation formula according to Wexler;<sup>14</sup>  $R_0 = (4\rho l/3\pi d^2) + \Gamma(K)\rho/2d$ , where  $\rho$  is the resistivity of the single crystal taken at low temperature and is of the order of 40  $\mu\Omega$  cm,  $l \approx 100$ Å,<sup>12</sup> and in our case  $\Gamma(K \approx 1) \approx 0.9$ . Hence, from this we found that the radii of the contacts were in the range 40 Å < d < 120 Å.

Reproducible nonsymmetric spectra were obtained in the c direction of the single crystal, and these features we assume are due to the scattering of electrons (quasiparticles) by the presence, and evolution with temperature, of the SDW condensate in analogy with the Andreev reflection in superconductors. Kasatkin and Pashitskii (KP)<sup>15</sup> have indicated that such phenomena can occur in systems that present charge-density-wave (CDW) condensation. The scattering of quasiparticles must lead to an increase of the zero bias resistance, as was pointed out by KP. The only difference in this type of Andreev reflection with respect to the classical case for normalsuperconducting boundaries (NS) is that in N-SDW interfaces the effect is not accompanied by a change in the sign of the charge. In conclusion, the present system resembles the case of NS interfaces so closely that, in fact, the wave function and the spectrum of quasiparticles can be found from equations which are analogous to the Bogoliubov-de Gennes relationships for superconductors. Therefore, following the analysis of Blonder et al.,<sup>16</sup> and Artemenko and Volkov<sup>17</sup> we may assume that for a point contact N-SDW, with a barrier strength Z = 0, there will exist scattering of quasiparticles due to the presence of the SDW energy gap, and this should be observed in the dV/dI versus V characteristics as two symmetric valleys at positive and negative voltages, but only when the Andreev reflection is isotropic in the k space.

The experimental characteristics of the point contacts, dV/dI versus V, are the result of more than 40 different measurements with different contacts, some of which were found to be unstable with changes in temperature. Nevertheless, the set of measurements that we include here are the stable and reproducible ones. Special care was taken to maintain the mechanical stability of the point contact with the temperature changes; thus we observed that there was no abrupt variation of the point contact because of thermal contractions. From the above we are confident that our data are reproducible.

From our measurements the form of the evolution of the condensate with respect to the temperature can be established, and can be seen to be related to the order parameter of the SDW system, as explained before. In fact, we conclude that the characteristics follow reasonably well a BCS type behavior.

In Fig. 1 we show representative spectra of dV/dI versus the bias voltage V, as measured with gold point contacts in the c direction of a single crystal of URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Several important features can be observed in the range of temperature between 2 K and 30 K. Initially at 30



FIG. 1. Differential resistance versus voltage curves of URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Au point contact, in the c direction; the curves have been displaced vertically by a constant amount of  $\sim 2 \Omega$ . The numbers on the curves are the temperatures in K.

K we have a symmetric point-contact characteristic; at about 19 K a maximum which is offset from the zero bias voltage appears and increases as the temperature decreases. This feature may be due to band bending in the interface N-SDW, similar to the processes that normally occur in metal-semiconductor interfaces,<sup>10</sup> However, in this case we assume that the feature is related to anisotropic Andreev reflections due to an imperfect nesting of parts of the Fermi surface, as considered by Huang and Maki.<sup>18</sup> The feature grows with decreasing temperature because the order parameter changes when the temperature is reduced below the SDW transition. Confirmation of this can be readily noted in two ways in Fig. 2 which presents the variation of the zero bias differential resistance of the contact,  $R_0$ , versus the temperature. Here we can observe a rapid decrease of  $R_0$ as the temperature approaches 19 K, and the increase of  $R_0$  below 19 K. Both of these indicate an increase of the anisotropic SDW order parameter due to increased scattering by the Andreev reflection. Another feature from Fig. 1 is the appearance of two asymmetric valleys at positive and negative voltages at around 19 K; the valley separation grows in a continuous way as the temperature decreases. It is interesting to mention that, in Fig. 2, the arrow (at T = 19 K) marks the onset of the appearance of the valleys observed in Fig. 1. However, the most dramatic change in Fig. 2 occurs at around 17.5 K, which according to neutron experiments<sup>5</sup> corresponds to the transition temperature. The inset in Fig. 2 shows the variation of the resistance of the sample as a function of the temperature; here the arrow indicates the Néel temperature, of the order of 17.7 K, which corresponds to the abrupt change in the slope of the curve often called the "Cr-like anomaly."<sup>19</sup>

From the above we conclude that the two features of



FIG. 2. Differential resistance  $R_0$  versus temperature for a point contact in the c direction. The squares are the experimental values of  $R_0$ . The transition temperature  $T_N$  is indicated by the arrow, when the SDW gap opens. The increase of  $R_0$  after the transition is due to scattering introduced by the Andreev reflection. The solid line is a guide for the eye. The inset shows the variation of the resistance of our sample of URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> versus the temperature; the arrow indicates that the resistivity transition temperature of the SDW occurs at 17.7 K.

Fig. 1 are the signature of the existence of the energy gap, and are due to the scattering of electrons in an analogous way to the Andreev reflection in superconductors. Accordingly, it is clear that the voltage difference between the valleys, defined as  $V_{pp}$ , will be directly related to the energy gap when the system is isotropically nested. Artemenko and Volkov have studied this process, and Huang and Maki<sup>18,20</sup> have considered the case of imperfect nesting, and they conclude that the Fermi surface is gapped only in certain preferential directions. In Fig. 3 we plot the theoretical BCS variation of the energy gap at T, normalized to the gap at zero temperature, as a continuous curve and our data of  $V_{pp}(T)/V_{pp}(2 \text{ K})$  as black squares, both versus the normalized temperature  $T/T_N$ .  $T_N = 19$ K is the transition temperature determined as the temperature at which a maximum starts to develop at zero bias voltage, as can be seen in Fig. 1. It is interesting to note the good agreement of the theoretical model to the experimental points.

It is convenient to compare this work with that of other point-contact experiments on this same material performed by other researchers in the field. At first view, Hasselbach *et al.*<sup>10</sup> obtained data similar to ours (they plot dI/dV vs V characteristics of a point contact of URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Mo, see Fig. 1 in Ref. 10) but this appears to be in contradiction to our data, as can be seen in the inset of Fig. 1 in Ref. 10. Here they plot the evolution of the amplitude of the structure near zero bias vs the temperature, and the reason for plotting that feature is



FIG. 3. Black squares are the  $V_{pp}(T)/V_{pp}(2 \text{ K})$  versus  $T/T_N$  characteristic obtained from data of Fig. 1, of URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Au point contact, where  $T_N = 19$  K. Open circles are data taken from Hasselbach *et al.* (Ref. 10); in this case the normalization temperature was taken as 25 K. Open diamonds are data taken from Nowack *et al.* (Ref. 11),  $T_N = 18.3$  K. The solid line is the temperature dependence of the energy gap predicted by the BCS model.

explained in the text of Ref. 10. Nevertheless, we have measured from their dI/dV vs V curves the voltage difference between the peaks in the same manner as for our data and the results of Hasselbach *et al.* are plotted in Fig. 3 as open circles, versus the normalized temperature (in their case the normalization temperature is 25 K).

Similarly, Nowack et al.<sup>11</sup> performed point-contact experiments on URu2Si2-Ag using the ab or c crystallographic directions and they reported the temperature dependence of the normalized characteristic by plotting dV/dI vs V [Fig. 3(a) of Ref. 11]. Essentially they observed the same behavior in both directions. Their experimental data follow a similar trend to that of our data, and they observed the onset of the transition (when the anomalous behavior starts to develop in the dV/dI vs V curves) at 18.3 K. Through the same procedure that we used for the Hasselbach et al. data we have extracted the  $V_{pp}$  voltage for these data, and it is plotted in our Fig. 3 as open diamonds. We can conclude from this plot that in fact all of the sets of data follow closely the BCS model. Thus, the data sets are essentially consistent and clearly demonstrate that the assumption for the theoretical model and the physics behind the SDW systems are similar to the formation of the condensate in the superconducting BCS system.

Nevertheless, one difference persists among these sets of data and this is that the transition temperature of 19 K that we observe in our point-contact experiments is different from the 25 K observed in Ref. 10, and 18.3 K of the Nowack *et al.* paper.<sup>11</sup> We do not have a complete explanation for this difference, but it is important to remember that point-contact spectroscopy is a very local probe, much more so than many other experimental techniques, e.g., neutron experiments, resistivity vs temperature, and specific heat measurements, and therefore this technique may be more sensitive to small changes in the electronic spectrum due to local imperfections, defects, or stresses in the crystalline material, and apparently this may be what is occurring.

In order to understand the strength of the interaction that gives rise to the formation of the SDW system it is important to know more about the order of magnitude of the energy gap. The most direct way to do this is to perform tunneling experiments. Our tunnel junctions were formed using a single crystal of URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> and a sharp tip of a thin aluminum wire, diameter  $\phi = 5 \ \mu m$ , as the second electrode. We took advantage of the native oxide that forms on aluminum and this was used as the barrier layer. With this type of tunnel junction the area of the junction is  $\leq 25 \ \mu m^2$ . The measurements were taken injecting the current along the c direction of the crystal. One of the drawbacks of this type of junction is related to the poor mechanical stability, particularly with changes in temperature. Nonetheless, our tunnel junction experiments are a good complement to our point-contact measurements, since it is possible to demonstrate the existence of the energy gap in a direct manner. Additionally, we were able to measure the strength of the coupling, which is an important aspect that can provide extra information about the type of excitations that play a role in the phenomenon under study.

Figure 4 shows a representative curve of a tunnel junction of the type  $URu_2Si_2-Al_2O_3$ -Al taken at 4 K. In the same figure we show the normal state with a broken line,



FIG. 4. Tunneling characteristics dI/dV versus V of a URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al junction at a temperature of 4 K. The dashed line is the normal state taken at 30 K. Notice the change of the curve due to the opening of the energy gap. The inset shows the curve normalized to the normal state at 30 K. The energy gap is  $2\Delta = (11.7\pm0.2)$  meV. The parameter  $\epsilon_0 = 12$  meV indicates that parts of the Fermi surface remain ungapped in the c direction of the crystal.

at 30 K. Two main features can readily be noted: one that suggests the opening of an energy gap, and the second, the very strong asymmetry with respect to zero voltage with features similar to those found in our pointcontact experiments. The energy gap  $2\Delta$  was determined using a smeared BCS density of states model, given by  $N_{\rm SDW}(E) = \operatorname{Re}\{(E - i\varepsilon_0)/[(E - i\varepsilon_0)^2 - \Delta^2]^{1/2}\}$ . In this equation we relate the parameter  $\varepsilon_0$  with the number of electronic states that remain unnested after the Fermi surface has gapped in a certain direction of k space, due to the formation of the SDW condensate. The inset in Fig. 4 shows the tunneling spectra normalized to the curve at 30 K, with the smeared density of states  $N_{\rm SDW}(E)$  that fits the experimental data plotted as a dotted curve. The values for the energy gap  $2\Delta$  and  $\epsilon_0$ are  $2\Delta = (11.7 \pm 0.2)$  meV and  $\varepsilon_0 = 12$  meV. It should be noted that  $\varepsilon_0 \geq \Delta$  gives a clear indication of the gapless nature of this system due to the imperfect nesting.<sup>18</sup> Here it is important to point out that by gapless behavior we mean that the gap only develops along certain directions on the Fermi surface which results in the asymmetry, with respect to the zero bias voltage, of the gap characteristic as observed in both our point-contact and tunneling measurements. Thus the large value of the  $\varepsilon_0$ parameter that fits the data indicates that only some portions of the Fermi surface are being nested.<sup>18</sup> Maple et al.<sup>7</sup> have also reported indications of the gapless nature of the SDW condensate through specific heat measurements. They calculated that only about 40% of the total Fermi surface is used to form the SDW condensate. The strength of the interaction that couples the spins and the elementary excitations, which together form the SDW system, can be obtained from the ratio  $2\Delta/K_BT_N$ . From the value obtained for the energy gap we find that  $2\Delta/K_BT_N = 7.2$ , indicative of a very strong coupling interaction. Additionally, measurements of the energy gap in this system have been performed in the past using other spectroscopic techniques, particularly inelastic neutron scattering,<sup>21</sup> specific heat measurements,<sup>7</sup> nuclear magnetic resonance,<sup>22</sup> and far-infrared reflectance.<sup>23</sup> The reported energy gaps vary between 8 and 12 meV depending on the technique used and on the interpretation of the measurements. However, up till now a direct measurement of the energy gap of the URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> system by electron tunneling spectroscopy has not been reported to our knowledge. We believe that the present tunneling experiments clarify the situation concerning the size of the gap, and also the anisotropic nature of the nesting of the Fermi surface.

In conclusion, we summarize the main contributions of this paper. We have performed extensive point-contact measurements on a single crystal of the heavy fermion superconductor  $URu_2Si_2$ . The evolution with temperature of the features related to the SDW, observed in the range of temperatures between 2 K and 30 K, is in good agreement with the BCS theory. These features occur in an analogous way to the Andreev reflections in BCS superconductors. According to our data the transition temperature onset is at 19 K. Our tunneling data show that the order parameter related to the SDW is anisotropic and that only certain portions of the Fermi surface are nested. From these data we have measured the energy gap  $2\Delta = 11.7$  meV, and the ratio  $2\Delta/K_BT_N = 7.2$ .

This work was partially supported by grants from the Organization of American States, by the Dirección General de Apoyos al Personal Académico of the Universidad Nacional Autónoma de México, and by the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. We thank S. Muhl for a critical reading of this manuscript.

- <sup>1</sup> U. Rauchschwalbe, Physica B 147, 1 (1987).
- <sup>2</sup> C. Broholm, H. Lin, P. T. Matthews, T. E. Mason, W. J. L. Buyers, M. F. Collins, A. A. Menovsky, J. A. Mydosh, and J. K. Kjems, Phys. Rev. B 43, 12 809 (1991).
- <sup>3</sup> T. E. Mason, B. D. Gaulin, J. D. Garrett, Z. Tun, W. J. L. Buyers, and E. D. Isaacs, Phys. Rev. Lett. 65, 3189 (1990).
- <sup>4</sup> T. T. M. Palstra, A. A. Menovsky, J. van den Berg, A. J. Dirkmaat, P. H. Kes, G. J. Nieuwenhuys, and J. A. Mydosh, Phys. Rev. Lett. 55, 2727 (1985).
- <sup>5</sup> C. Broholm, J. K. Kjems, W. J. L. Buyers, P. Matthews, T. T. M. Palstra, A. A. Menovsky, and J. A. Mydosh, Phys. Rev. Lett. 58, 1467 (1987).
- <sup>6</sup> P. Fulde, J. Keller, and G. Zwicknagl, in *Solid State Physics: Advances in Research and Applications*, edited by H. Ehrenreich and D. Turnbull (Academic, London, 1988), Vol. 41, p. 2.
- <sup>7</sup> M. B. Maple, J. W. Chen, Y. Dalichaouch, T. Kohara, C. Rossel, M. S. Torikachvili, M. W. McElfresh, and J. D. Thompson, Phys. Rev. Lett. 56, 185 (1986).
- <sup>8</sup> W. A. Roshen, Phys. Rev. B 31, 7296 (1985).
- <sup>9</sup> Yu. G. Naidyuk, A. Nowack, I. K. Yanson, and P. N. Chubov, Fiz. Nizk. Temp. (Kiev) 17, 1170 (1991) [Sov. J. Low Temp. Phys. 17, 614 (1991)].
- <sup>10</sup> K. Hasselbach, J. R. Kirtley, and P. Lejay, Phys. Rev. B 46, 5826 (1992); Physica B 186-188, 201 (1993).

- <sup>11</sup> A. Nowack, Yu. G. Naidyuk, P. N. Chubov, I. K. Yanson, and A. Menovsky, Z. Phys. B 88, 295 (1992).
- <sup>12</sup> K. Hasselbach, P. Lejay, and J. Flouquet, Phys. Lett. A 156, 313 (1991).
- <sup>13</sup> A. G. M. Jansen, A. P. van Gelder, and P. Wyder, J. Phys. C 13, 6073 (1980).
- 14 G. Wexler, Proc. Phys. Soc. London 89, 927 (1966).
- <sup>15</sup> A. L. Kasatkin and É. A. Pashitskiĭ, Fiz. Nizk. Temp. (Kiev) 10, 1222 (1984) [Sov. J. Low Temp. Phys. 10, 640 (1984)].
- <sup>16</sup> G. E. Blonder, M. Tinkham, and T. M. Klapwijk, Phys. Rev. B 25, 4515 (1982).
- <sup>17</sup> S. N. Artemenko and A. F. Volkov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 87, 691 (1984) [Sov. Phys. JETP 60, 395 (1984)].
- <sup>18</sup> X. Huang and K. Maki, Synth. Met. 41-43, 3827 (1991).
- <sup>19</sup> T. T. M. Palstra, A. A. Menovsky, and J. A. Mydosh, Phys. Rev. B **33**, 6527 (1986).
- <sup>20</sup> X. Huang and K. Maki, Phys. Rev. B 40, 2575 (1989).
- <sup>21</sup> U. Walter, C.-K. Loong, M. Loewenhaupt, and W. Schlabitz, Phys. Rev. B **33**, 7875 (1986).
- <sup>22</sup> T. Kohara, Y. Kohori, K. Asayama, Y. Kitaoka, M. B. Maple, and M. S. Torikachvili, Solid State Commun. 59, 603 (1986).
- <sup>23</sup> D. A. Bonn, J. D. Garrett, and T. Timusk, Phys. Rev. Lett. 61, 1305 (1988).

# The Antiferromagnetic State in the Heavy Fermion Superconductor URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>

# F. Morales,<sup>1</sup> R. Escudero,<sup>1</sup> and P. Lejay<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales Universidad Nacional Autónoma de México Apartado Postal 70–360 México, D.F. 04510 MEXICO

<sup>2</sup>Centre de Recherches sur les Tres Basses Temperatures C.N.R.S Boite Postal 166X 38042, Grenoble, Cedex FRANCE

# Abstract

Point contact and tunneling spectroscopies have been used to study the evolution with temperature of the Spin Density Wave (SDW) behavior of URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> single crystal. With point contacts in the c direction at a temperature of 19 K we observe the onset of an asymmetric structure in the dV/dI versus V characteristic, while in the a-b plane the structure appears at 14 K. We correlate this with the development of a SDW energy gap that emerges by the nesting of parts of the Fermi surface. Such structures evolve with temperature as the energy gap does in a BCS simple model. Tunneling experiments performed in the c direction of the single crystal confirm the opening of an energy gap. From this data we measured the energy gap,  $2\Delta = 11.7$  meV, and the ratio  $2\Delta/k_BT_N$  which gives a value of the order of 7.2, indicative of very strong coupling. The point contact and tunneling experiments show that only some portions of the Fermi surface are being gapped.

# I. Introduction

The Heavy Fermion (HF) system is a topic of great interest due to the diverse physical phenomena that it presents. The Heavy Fermions are intermetallic alloys with

New Trends in Magnetism, Magnetic Materials, and Their Applications Edited by J.L. Morán-López and J.M. Sanchez, Plenum Press, New York, 1994

actinides or rare earths, and with partially filled 4f or 5f electronic shells. Its main characteristic is observed in the specific heat versus temperature curve, where the Sommerfeld constant  $\gamma$ , at low temperatures, is about two to three orders of magnitude higher than in metals. From a simple model this behavior is the result of an enormous electron density of states at the Fermi level, consequence of a high effective mass  $m^*$ ; being one or two hundred times that of the free electron mass. This enhanced quasiparticle mass is the origin of the name "Heavy Fermion". Another interesting characteristic of the HF is its magnetic behavior. These alloys can present paramagnetism, magnetic order, superconductivity, or both, magnetic order and superconductivity. At high temperatures the magnetic susceptibility measurements  $(\chi)$ show a similar behavior that observed in conduction electrons of conventional masses with localized f electrons. In this temperature range  $\chi$  is of the Curie-Weiss type. At low temperatures its magnetic susceptibility is large, compared with that of normal metals. The system is formed by free electrons and a few f delocalized electrons that seem to become itinerant electrons, forming a metallic state with an electron density of states two orders of magnitude bigger than for a normal metal. In HF systems the coexistence of the antiferromagnetic (AF) order and superconductivity is of interest, because of that may be displaying an unconventional type of superconductivity. Also, the transition from a paramagnetic state to the AF order, which generally occurs at low temperatures, is a process not well understood. The clarification of this transition, may provide information about the nature of the correlations and elementary excitations of the spin fluctuations that may be involved in the pairing mechanism of superconductivity.

The URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> is an interesting HF superconductor that presents a weak AF transition at  $T_N = 17.5$  K, and a superconducting transition about 1.3 K. It has a Sommerfeld constant  $\gamma$  of 180 mJ/mol K<sup>2</sup>,<sup>1</sup> an ordered moment of 0.04  $\mu_B$  below  $T_N$ , polarized along the tetragonal c axis, and located at the U sites.<sup>2-4</sup> In this alloy, the superconducting and the AF states coexist below the superconducting transition temperature.<sup>2</sup> The effects of the AF ordering can be readily observed in measurements of resistivity and magnetic susceptibility.<sup>1,5</sup> The AF state appears due to the emerging of a spin density wave about 17.5 K. The ordering produces a nesting of parts of the Fermi surface, and also, the energy of the system decrease and an energy gap is opened in some portions of the Fermi surface. Theoretically, the SDW system must evolve with temperature as does a superconducting BCS system.<sup>6</sup> From specific heat<sup>1,5</sup> and far infrared<sup>7</sup> measurements it has been established that the SDW energy gap is about 11 meV.

Point contact (PC) spectroscopy is a technique that probes some of the scattering processes that occur in metals as well as in heavy fermions. Recently this technique was used to investigate the antiferromagnetic and superconducting states of URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.<sup>8-11</sup> The main interest in these reports was the superconducting state. For the AF state above the superconducting transition temperature, the previous PC results show a temperature dependence of structure that may be related with the SDW energy gap. Nowack *et al.*<sup>9</sup> analyzed the temperature dependence of the symetric and antisymetric part of the PC characteristic, but found no common law for the observed structures. The temperature dependence of the SDW energy "gap" was observed by Hasselbach *et al.*<sup>10,11</sup> They found a similar temperature dependence between the "gap" and the antiferromagnetic Bragg peak intensity, observed with magnetic neutron scattering experiments.<sup>4</sup>

In this paper, experiments on single crystals of URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> using tunneling and point contact spectroscopies are presented. First, we studied URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al tunnel

#### The Antiferromagnetic State in URu2Si2

junctions at temperatures below and above the AF transition. With this technique we determined, at low temperatures, the SDW energy gap in the crystalographic c direction. Secondly, we studied the temperature evolution of the structure present in the characteristic dV/dI versus V with point contact spectroscopy. The features observed in the c and a-b directions of the crystal are related to the energy gap of the SDW. The temperature dependence of the observed features are in good agreement with the BCS theory.

# II. Experimental

The single crystals used in this study were Czochralski grown in a tri-arc furnace and annealed at 850°C; this process has been described elsewhere.<sup>12</sup> To confirm the high quality of the crystal we measured the superconducting transition temperature  $T_c$ , using the ac four probe method, and obtained a value of  $T_c = 1.37$  K with a width  $\Delta T = 0.15$  K for the superconducting transition.

The tunnel junction was prepared with sharpened tips of aluminum wire of 5  $\mu$ m diameter placed on the *a-b* plane of the face center tetragonal structure; hence, the current path being in the *c* direction. We used the natural oxide found in the aluminum wire as the insulator barrier needed to form the potential barrier in the tunnel junction. For this type of tunnel junction, the area of the junction is less than 25  $\mu$ m<sup>2</sup>. The differential conductance dI/dV versus voltage V, was obtained by conventional modulation technique at liquid helium temperature, and above the AF transition. It is worth mentioning that to maintain a steady tunnel junction.

The point contacts were made using 5  $\mu$ m diameter gold wires with sharpened tips placed on the perpendicular plane to the c crystallographic direction. Here the electronic current path is in the c direction. To obtain the current path in the perpendicular plane to the c crystal axis, we put the gold wire on one side parallel to the c axis of the crystal. The differential resistance dV/dI versus the applied voltage V was measured with a conventional modulation technique in the range  $\pm 100$  mV between temperatures of 1.7 to 35 K. The dV/dI measured at zero bias voltage, for our point contacts, gave values between 20 to 60  $\Omega$ . Using an electron mean free path  $l \sim 100$  Å and a resistivity  $\rho \sim 40 \ \mu\Omega \ \mathrm{cm}$ ,<sup>13</sup> the calculated radii of the point contacts, using Maxwell and Sharvin's formula,<sup>14</sup> gave values between 50 and 100 Å. Because the value of the radii of the contacts are similar to the *l* value it is necessary to use the interpolation formula of Wexler.<sup>15</sup> The corrected values for the radii of the contacts were actually between 40 to 120 Å. The experimental characteristics of the point contact, dV/dI versus V, are the result of more than 40 different measurements with different contacts, many of which were unstable with respect to temperature changes. Nevertheless, the set of measurements included here were all reproducible under repeated temperature cycling.

# III. Experimental Results and Discussion

Figure 1 shows a representative curve of a tunnel junction of  $URu_2Si_2-Al_2O_3-Al$  measured at 4 K. In the same Figure the broken line represents the normal state curve taken at 30 K, above the AF transition. We observe two main features: one is the

F. Morales et al.



Figure 1. Tunneling characteristic dI/dV vs. V of URu<sub>2</sub>Si2-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al tunnel junction measured at 4 K. The dashed line is the characteristic taken at 30 K, above the antiferromagnetic. transition. Observe the typical aperture of the energy gap.



Figure 2. Normalized conductance of URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al tunnel junction measured at 4 K and normalized with the curve at 30 K. The dots are a theoretical fit with a smeared density of states with  $2\Delta$ =11.7 meV and the parameter  $\epsilon_o$ = 12 meV.

opening of an energy gap and, the second, the strong asymmetry about zero voltage. The energy gap,  $2\Delta$ , was determined using a smeared BCS density of states given by

#### The Antiferromagnetic State in URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>



Figure 3. Differential resistance us. Voltage of  $URu_2Si_2$ -Au point contact measured in the c direction of the crystal. The curves have been displaced vertically by clarity. The number in the curves are the temperature.

# $N_{SDW}(E) = Re\{(E - i\varepsilon_o)/[(E - i\varepsilon_o)^2 - \Delta^2]^{1/2}\}.$

We relate the parameter  $\varepsilon_o$  to the number of electronic states that remain unnested after the Fermi surface has opened an energy gap, in a certain direction of k-space, due to the formation of the SDW condensate.

Figure 2 shows the tunneling spectra, measured at 4 K, normalized with the curve taken at 30 K, and the dots represent the calculated smeared density of states with the following values:  $2\Delta = (11.7\pm0.2) \text{ meV}$ , and  $\varepsilon_o = 12 \text{ meV}$ . It should be noted that  $\varepsilon_o \geq 2\Delta$  gives a clear indication of the gapless nature of this system due to the imperfect nesting.<sup>16</sup> Here, it is important to point out that by gapless behavior we mean that the gap only develops in some directions of the Fermi surface, resulting in the observed asymmetry with respect to zero bias voltage of the gap characteristic. Thus the value of  $\varepsilon_o$  that fits best the data indicate that only some portions of the Fermi surface are being nested.<sup>16,17</sup> It is interesting to remark that specific heat measurements by Maple *et al.*<sup>5</sup> also give indications of the gapless nature of the SDW condensate. They calculated that only about 40% of the total Fermi surface is used to form the SDW. The strength of the interaction that couples the spins and elementary excitations, that form the SDW system, can be obtained from the ratio  $2\Delta/k_BT_N$ . From the value obtained for the energy gap we find that  $2\Delta/k_BT_N = 7.2$ , indicative of a very strong coupling interaction.

The characteristics dV/dI versus V obtained from the URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Au point contacts show structure about and below the AF transition. The features observed, we assume, are attributable to the scattering of quasiparticles by the presence and evolution with temperature of the SDW condensate, in analogy with the Andreev reflection in superconductors. Kasatkin and Pashitskii (KP)<sup>18</sup> indicate that such phenomena can occur in systems with charge density waves (CDW) condensation. This scattering of quasiparticles must lead to an increase of the zero bias resistance, as was pointed

F. Morales et al.



Figure 4. Differencial resistance us. Voltage of URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Au point contact, the current was injected in the a-b direction of the crystal. The curves have been displaced for clarity and the numbers are the temperature.

out by KP. The only difference in this type of Andreev reflection, with respect to the normal-superconducting boundaries (NS), is that in normal spin density wave (N-SDW) interfaces the effect is not accompanied by a change in the sign of the charge. This system resembles the case of NS interfaces so closely that, in fact, the wave function and the spectrum of quasiparticles can be found from equations which are analogous to the Bogoliubov-de Gennes relationships for superconductors. Therefore, following the analysis of Blonder *et al.*,<sup>19</sup> and Artemenko and Volkov<sup>20</sup> we may assume that for a point contact N-SDW, with a barrier strength Z=0, there will exist scattering of quasiparticles due to the presence of the SDW energy gap and this should be observed in the dV/dI versus V characteristics as two symmetrical valley at positive and negative voltage only when the Andreev reflection is isotropic in the k-space.

The point contact characteristic curves, observed below  $T_N$ , were asymmetric with respect to the zero bias voltage. Figures 3 and 4 show the typical dV/dI versus V, point contact characteristics at different temperatures. The curves in Fig. 3 were obtained injecting the electronic current in the c direction of the URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> crystal at different temperatures; Fig. 4 correspond to the current injected on the a-b direction. In both figures we can observe a relative maximum displaced from the zero bias voltage that evolves as the temperature decreases. This feature may be due to band bending in the interface N-SDW, similar to the processes that normally occurs in metallic semiconducting interfaces.<sup>10</sup> However, we assume that is correlated with the anisotropic Andreev reflections due to an imperfect nesting, as Huang and Maki<sup>16</sup> explained. Another feature observed is the appearance of two asymmetric valleys at positive and negative voltages, which then evolve in a continuous way as the temperature decreases. It is interesting to note that when the current is in the c direction of the crystal, the valleys appear at about 19 K (Fig. 3), while, in the a-b direction the valleys appear at 14 K (Fig. 4).

342

#### The Antiferromagnetic State in URu2Si2



Figure 5. Temperature dependence of the differential resistance at the relative maximum observed in the point contact characteristic. The squares correspond to the values taken of Fig. 3, and the circles to the Fig. 4. The continuous and dotted lines are a guide to the eye.

In Figure 5 we present the temperature dependence of the differential resistance  $R_0$ , at the relative maximum of the point contact characteristic, for the c (squares) and a-b (dots) directions of the crystal. We can observe the two transition temperatures at about 19 and 14 K. Also observed is the decrease of the zero bias resistance of the contact, as the temperature approaches to the transition temperatures, and the increase of  $R_0$  below the  $T_N$ , indicating the arising of the anisotropic SDW order parameter via the increasing scattering by the Andreev reflection. The presence of two valleys is the signature of the existence of an energy gap shown in the point contact characteristic, and is due to the scattering of electrons in an analogous manner to the Andreev reflection in superconductors. Accordingly, it is clear that the voltage difference between the valleys, defined as  $V_{pp}$ , will be directly related with the energy gap. In Figures 3 and 4 it is clear that  $V_{pp}$  increases when the temperature is decreased.

In Figure 6 we plot  $V_{pp}(T)/V_{pp}(2K)$  versus the normalized temperature,  $T/T_N$ , of the data obtained from Fig. 3 and 4, where  $T_N$  is the transition temperature determined as the temperature at which the structure at zero bias starts to develop. The continuous line in Fig. 6 is the theoretical BCS variation of the ratio of the energy gap at T, normalized over the gap at zero temperature. Good agreement can be observed between the theoretical curve and the experimental results for the current in the c (closed circles) and in the a-b direction (opened circles).

## IV. Conclusions

With tunneling experiments we confirm the existence of the energy gap of the SDW in URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, a heavy fermion superconductor, and we obtain the value of the energy gap,  $2\Delta = 11.7$  meV. The value of the ratio  $2\Delta/k_BT_N = 7.2$  suggests that the interaction strength between spins and the elementary excitations is strong.



Figure 6. Normalized valleys voltages  $V_{pp}(T)/V_{pp}(2K)$  versus  $T/T_N$  of an URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Au point contact, for current injected in the *c* (close circles) and *a-b* (open circles) directions of the crystal, where  $T_N$  is equal to 19 and 14 K respectively. The continuous line is the temperature dependence of the energy gap predicted by the BCS model.

With extensive point contact experiments, the SDW behavior in the temperature range between 2 to 35 K in the a-b and c directions of the crystal was studied. We observed that the evolution with temperature of features related with the energy gap of the SDW are in good agreement with the BCS theory. These features occur in a similar way to the Andreev reflections in superconductors. According to our results the AF transition onset is at around 19 K in the c direction and around 14 K in the a-b direction.

Tunneling and point contact experiments show that the energy gap is opened in some portions of the Fermi surface, and suggest that the order parameter related with the SDW is anisotropic.

# Acknowledgments

This work was supported by grants of the Organization of American States, by the Dirección General de Apoyos al Personal Académico, of the Universidad Nacional Autónoma de México, and by the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología of México.

## References

- T. T. M. Palstra, A. A. Menovsky, J. van der Berg, A. J. Dirkmaat, P.H. Kes, G. J. Nieuwenhuys and J. A. Mydosh, *Phys. Rev. Lett.* 55, 2727 (1985).
- C. Broholm, J. K. Kjems, W. J. L. Buyers, P. Matthews, T. T. M. Palstra, A. A. Menovsky and J. A. Mydosh, Phys. Rev. Lett. 58, 1467 (1987).
- 3. T. E. Mason, B. D. Gaulin, J. D. Garret, Z. Tun, W. J. L. Buyers, and E. D. Isaacs, Phys. Rev. Lett. 65, 3189 (1990).
- 4. C. Broholm, H. Lin, P. T. Matthews, T. E. Manson, W. J. L. Buyers, M. F.

344

The Antiferromagnetic State in URu2Si2

Collins, A. A. Menovsky, J. A. Mydosh and J. K. Kjems, *Phys. Rev. B* 43, 12809 (1991).

- M. B. Maple, J. W. Chen, Y. Dalichaouch, T. Kohara, C. Rossel, M. S. Torikachvili, M. W. McElfresh, and J. D. Thompson, *Phys. Rev. Lett.* 56, 185 (1986).
- 6. W. A. Roshen, Phys. Rev. B 31, 7296 (1985).
- 7. D. A. Bonn, J. D. Garret, and T. Timusk, Phys. Rev. Lett. 61, 1305 (1988).
- Yu. G. Naidyuk, A. Nowack, I. K. Yanson and P. N. Chubov, Fiz. Nizk. Temp. 17, 1170 (1991). [Sov. J. Low Temp. Phys. 17, 614 (1991).].
- A. Nowack, Yu. G. Naidyuk, P. N. Chubov, I. K. Yanson and A. Menovsky, Z. Phys. B-Condensed Matter 88, 295 (1992).
- 10. K. Hasselbach, J. R. Kirtley and P. Lejay, Phys. Rev. B 46, 5826 (1992).
- 11. K. Hasselbach, J. R. Kirtley and P. Lejay, Physica B 186-188, 201 (1993).
- 12. K. Hasselbach, P. Lejay and J. Flouquet, Phys. Lett. A 156, 313 (1991).
- 13. U. Rauchshwalbe, Physica 147B, 1 (1987).
- A. G. M. Jansen, A. P. van Gelder, and P. Wyder, J. Phys. C: Solid St. Phys. 13, 6073 (1980).
- 15. G. Wexler, Proc. Phys. Soc. 89, 937 (1966).
- 16. X. Huang and K. Maki, Synthetic Metals 41-43, 3827 (1991).
- 17. X. Huang and K. Maki, Phys. Rev. B 40, 2575 (1989).
- A. L. Kasatkin and E. A. Pashitskii, Fiz. Nizk. Temp. 10, 1222 (1984). [Sov. J. Low Temp. Phys 10, 640 (1984)].
- 19. G. E. Blonder, M. Tinkham and T. M. Klapwijk, Phys. Rev B 25, 4515 (1982).
- S. N. Artemenko and A. F. Volkov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 87, 691 (1984). [Sov. Phys. JETP 60(2), 395 (1984)].



# Physica B 218 (1996) 193-196

# Point contact spectroscopy on the ferromagnetic superconductor $HoMo_6S_8$

F. Morales<sup>a,\*</sup>, R. Escudero<sup>a</sup>, A. Briggs<sup>b</sup>, P. Monceau<sup>b</sup>, R. Horyn<sup>c</sup>, F. Le Berre<sup>c</sup>, O. Peña<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, México, Distrito Federal, 04510, México

<sup>b</sup>CRTBT. Centre National de la Recherche Scientifique, BP 166X, 38042 Grenoble Cedex, France <sup>c</sup>Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moleculaire, UR.4 CNRS 1495, Université de Rennes I, av. du Général Leclerc, 35042 Rennes CEDEX, France

#### Abstract

Point contact spectroscopy performed in single crystals of the ferromagnetic superconductor HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>, has been used to study the evolution in temperature and competition of the two order parameters. At temperatures of the order of the superconducting transition, we observe the onset of a structure in the dV/dI versus V characteristics that may be related to the development of the superconducting energy gap. At temperatures close to the ferromagnetic transitions, we also observe the growth of another structure in the dV/dI versus V characteristics that may be correlated with the development of the magnetic order parameter. This feature in the dV/dI versus V characteristic develops in a direction opposite to the structure associated with the superconducting energy gap.

Superconductivity and magnetism are two phenomena that compete each other. One example of this behavior is found when a superconductor is doped with paramagnetic impurities: the interplay between Cooper pairs and magnetic impurities results in pair breaking, and therefore in the destruction of superconductivity. This process has been very well explained in the theoretical model of Abrikosov and Gor'kov [1]. Another beautiful example of this interplay between magnetism and superconductivity, can be found in the case of reentrant superconductivity. Here a compound transits to the superconducting state, with a transition temperature  $T_{CI}$ , similar as in a normal superconductor. If the temperature decreases there is another transition temperature,  $T_{C2}$ , where the compound reenters the normal state. This kind of physical process was found in compounds such as ErRh<sub>4</sub>B<sub>4</sub> [2], HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> [3], and in the recently discovered HoNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C [4]. This reentrance behavior is due to the fact that the compound presents a magnetic ordering below the superconducting transition temperature: ferromagnetism

· Corresponding author.

occurs in the case of the two first compounds, and antiferromagnetic in the case of HoNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C. The competition between the two processes is the reason for the reentrance behavior.

PHYSICA P

In this paper, we present our initial studies of the ternary compound HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> using point contact spectroscopy (PC). This compound is known as a Chevrel phase, it presents a superconducting transition temperature of around  $T_{C1} = 1.8$  K. At temperatures of 0.75 and 0.70 K two magnetic transitions occur, these are of ferromagnetic character. At  $T_{C2}=0.65$  K the reentrance starts and the material returns to the normal state. The recovery to the normal state originates by the magnetic ordering that occurs in the sites of the Ho ions in the crystal structure of the compound. The ferromagnetic ordering generates an internal magnetic field that couples with the superconducting order parameter, leading to a competition between these two long range ordered states. The competition results in a sinusoidal magnetic order with a wavelength of the order of 200 Å [5]. These two magnetic transitions are named; T<sub>M2</sub>=0.70 K and T<sub>M1</sub>=0.75 K. At much lower temperatures of the order of T = 0.10 K, the ferromagnetic state has a magnetic moment of about (9.5  $\pm$  0.3)  $\mu_{\rm B}/{\rm Ho^{3+}}$ ,

where the magnetic domains are oriented along the *c*axis of the hexagonal crystallographic structure, indicating that the magnetic order is a bulk effect and also strongly anisotropic [6].

Point contact spectroscopy is a technique that has been used both in the past and recently to study the spectrum of the electronic excitations at energies close to the Fermi level in a wide variety of compounds, metals and alloys [7]. The non-linearities observed in the PC characteristics; i.e. current versus voltage, or differential resistance (dV/dI) versus voltage (V) characteristics, are related with the electronic dispersions caused by the elementary excitations in the compound under study. The information that one can obtain with PCs will depend on the ratio of certain characteristic lengths in the region of the contact: one is the radius of the constriction or contact, a, the other is the mean free path of the electrons, *l*. In this way, if the ratio  $l/a \gg 1$ , the so called ballistic limit, then it should be possible to observe with PC experiments the phononic spectrum of the excitation of the material by obtaining the derivative of the dV/dI versus V. In another approach Blonder, Thinkham and Klapwijk (BTK) [8] demonstrated, that if this technique is applied to the study of constrictions of the type normal-superconductor (NS) or superconductor-superconductor (SS), then it should be possible to observe the signature of the superconducting energy gap through the Andreev reflections. Furthermore, another important result of the theory is the prediction of the amount of excess of current, Iexc, which is one of the most direct evidence of the Andreev reflection. In this way, the proportion of Andreev to normal reflections will depend on this excess. It is worth noting, that this result was also demonstrated by Artemenko et al. [9], and Zaitsev [10]. Many experiments have been performed in other compounds and they have probed the power of this technique [11].

Our point contact experiments were made using single crystals of HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> with typical dimensions of  $1 \times 1 \times 2$  mm<sup>3</sup>. They were grown as described by Peña et al. [12]. To form the junction we used as the second electrode a thin gold wire of diameter 5  $\mu$ m. A single crystal of irregular form was glued onto a glass substrate, the junction is formed when the gold wire is crossed perpendicularly to the piece of the compound and touches it on one of the surfaces on the top of the crystal. We can adjust the strength of the wire and in this form we can control the resistance of the contact.

Due to the irregular form of the crystal it was difficult to determine with precision the position with respect to the easy axis c where the gold wire makes contact on the single crystal. Nevertheless, the point contact features were reproducible when we used the same facet on the crystal. When the PC was made on a different facet, the background observed in the dV/dI versus V characteristics was different, but, in general, they showed the same trend of behavior. This was also valid, when we used different single crystals.



Fig. 1. Differential resistance versus voltage data of  $HoMo_6S_8$ -Au point contact at different temperatures. The curves have been displaced vertically for clarity.

In those experiments the general trend of behavior was observed, with small variations on the background.

The d*V*/d*I* versus *V* characteristics were obtained using a standard modulation and lock-in technique at 1 KHz. The temperature at which the data were taken was varied from 0.3 to 4 K using a <sup>3</sup>He refrigerator. In this manner, we can produce point contacts with zero bias resistance  $(dV/dI)_{V=0}$ that are between 5 and 50  $\Omega$ . The radii of the point contacts were estimated to be between 254 and 43 Å. These values were obtained by using the interpolation formula of Wexler [13], with an electronic mean free path of l=50 Å [14]. resistivity measured at 2 K with a value of  $\rho=25 \ \mu\Omega$  cm [12], and with values of the function between  $0.7 \le \Gamma(K) \le$ 0.85.

The critical temperature of the single crystal was determined by resistance measurements using the conventional four probe AC technique (inset of Fig. 3). The current through the crystal was kept small, of the order of 100  $\mu$ A in order to keep heating effects as low as possible. The values obtained varied between 1.2 and 1.6 K depending on the crystal. In the crystal used to report the PC data for this paper, the transition temperature was  $T_{C1}=1.59$  K, the reentrance transition was  $T_{C2}=0.65$  K, the onset temperatures were 1.78 and 0.57 K, respectively.

In Fig. 1, we show data of evolution with temperature of a point contact at temperatures between 0.35 and 1.9 K in a range of  $\pm 8$  mV. There are two interesting features: a minimum at zero bias starts to develop close to the onset of the transition temperature of 1.8 K. This anomaly evolves

#### F. Morales et al. / Physica B 218 (1996) 193-196



Fig. 2. Effect of the magnetic field on the dV/dI versus V characteristics of HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>-Au point contact. Note that the features of the energy gap disappear when the field was increased. The curves were vertically displaced.

with decreasing temperature. It appears when the material is transiting to the superconducting state and below, we assume therefore, that this may be associated with the developing of the superconducting energy gap. The anomaly becomes more complex with additional structure close to the ferromagnetic transitions and a maximum emerges in the differential resistance. This maximum increases with decreasing temperature, and at the same time the feature that we associated with the superconducting state starts to diminish.

Fig. 2 shows the PC characteristics, in a different point contact measured at 357 mK as a function of the applied magnetic field. The curve obtained without magnetic field shows three maxima; two at a voltage of about  $\pm 1.7 \text{ mV}$  and the other at zero bias. By increasing the magnetic field, we can observe that the external maxima smear out, and the structure is cancelled at magnetic fields of about 0.62 T. This behavior, and the fact that the normal resistance of the crystal is lower than the value that must exist at low temperatures, may be an indication that the superconducting state still persists under the presence of ferromagnetic order.

To analyze the data of Fig. 1 we used a procedure similar to one described by Goll et al. [15]. We calculated the area enclosed between dV/dI versus V curve and the corresponding normal state background. The reason for using this procedure is that the structure in the dV/dI versus V curves below  $T_{C1}$  is so complicated, that it is not possible



Fig. 3. Temperature dependence of the normalized area of the gap feature (circles). The continuous curve is the temperature dependence of the order parameter predicted by the BCS model. The inset shows the resistance versus temperature of the single crystal used in our PC.

to relate it with only the Andreev reflections as in the BTK model. We must keep in mind that the two ferromagnetic transitions will introduce additional structure in the dV/dI versus V characteristics, and therefore, the data will be more complicated to analyse. However, as a first approach in this paper, the procedure is discussed in detail below. Firstly, we have normalized the dV/dI versus V data with the value of dV/dI at V = -7 mV, this step is equivalent to calculating  $(1/R_{\times})(dV/dI)$ . Secondly, we obtain the area, A, enclosed by the curve of dV/dI versus V at temperature above  $T_{C1}$ . and the curves of dV/dI versus V below  $T_{C1}$ . The last step consists in normalizing the calculated area over the maximum value  $A_m$ . This value is found when the anomaly is bigger, and this occurs close to T=0.65 K. The ratio of areas  $A/A_m$  versus T is plotted in Fig. 3 as black dots, and the variation of the energy gap with temperature predicted by the BCS model is also shown in this figure by a continuous line.

Our results suggest that below the ferromagnetic transitions the superconducting state still persists. It appears that the temperature dependence of the ratio  $A/A_m$  that we related with the superconducting order parameter does not follow the behavior predicted by the BCS model.

To conclude, we have studied the reentrance behavior of the superconductor  $HoMo_6S_8$ . Our initial results show that point contact spectroscopy may reveal the interplay between two order parameters with long range order such as superconductivity and magnetism, further work needs to be done using point contact spectroscopy to understand better the anisotropic behavior of the magnetic and superconducting order parameters of this compound.

195

Acknowledgements

This work was partially supported by grants from the Organization of American States, by the Dirección General de Apoyos al Personal Académico of the Universidad Nacional Autónoma de México, and by Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. We thank F. Silvar for technical help.

#### References

- A.A. Abrikosov and L.P. Gor'kov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 39 (1960) 1781.
- [2] W.A. Fertig et al., Phys. Rev. Lett. 38 (1977) 987.
- [3] M. Ishikawa and Ø. Fisher, Solid State Commun. 23 (1977) 37.
- [4] H. Eisaki et al., Phys. Rev. B 50 (1994) 647.
- [5] J.W. Lynn, G. Shirane, W. Thomlinson and R.N. Shelton, Phys. Rev. B 46 (1981) 386.

- [6] P. Burlet et al., J. Magn. Magn. Mater. 54-57 (1986) 1534.
- [7] I.K. Yanson, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 66 (1974) 1035. [Sov. Phys. JETP 39 (1974) 506]; A.G.M. Jansen, A.P. van Gelder and P. Wyder, J. Phys. C 13 (1980) 6073.
- [8] G.E. Blonder, M. Tinkham and T.M. Klapwijk, Phys. Rev. B 25 (1982) 4515.
- [9] S.N. Artemenko, A.F. Volkov and A.V. Zaitsev, Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. 28 (1978) 637 [JETP Lett. 28 (1978) 589].
- [10] A.V. Zaitsev, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 78 (1980) 221 (Sov. Phys. JETP 51 (1980) 111].
- [11] R. Escudero, F. Morales and P. Lejay, Phys. Rev. B 49 (1984)
   15 271; K. Hasselbach, J.R. Kiπley and P. Lejay, Phys. Rev. B 46 (1993) 5826; Physica B 186-188 (1993) 201.
- [12] O. Peña and M. Sergent, Progr. Solid State Chem. 19 (1989) 165.
- [13] G. Wexler, Proc. Phys. Soc. 89 (1966) 927.
- [14] L.N. Bulaevskii, A.I. Buzdin and M. Kulić, Phys. Rev. B 34 (1986) 4928.
- [15] G. Goll, H.v. Löhneysen, K. Yanson and L. Taillefer, Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 2008.