

## PROPIEDADES ESTRUCTURALES, MAGNÉTICAS Y SUPERCONDUCTORAS DEL SISTEMA RNiBC (R = tierra rara): UNA COMPARACIÓN CON LAS PROPIEDADES DEL SISTEMA RNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C

E. Baggio-Saitovitch<sup>a</sup>, D. R. Sánchez<sup>a</sup> y H. Micklitz<sup>b</sup>

<sup>a</sup> II. Physikalisches Institut, Universität zu Köln, Zùlpicherstr. 77, 50937 Köln, Germany.

<sup>b</sup> Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rua Dr. Xavier Sigaud 150, Urca. CEP 22290-180 Rio de Janeiro, Brazil. e-mail: elisa@cbpf.br

### RESUMEN

*La estructura cristalográfica, las temperaturas de orden magnético, las estructuras magnéticas de los momentos de las tierras raras y las temperaturas de transición superconductoras  $T_c$  de los compuestos RNiBC (R = Er, Ho, Dy, Tb, Gd) son comparadas con aquellas correspondientes al sistema RNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C. Información sobre la estructura local en el sitio del Ni y sobre el ordenamiento de los momentos magnéticos de la tierras raras R es obtenida a través de la espectroscopia Mössbauer en el sistema RNiBC dopado con 1% de <sup>57</sup>Fe en el sitio del Ni. Las simetrías locales de los sistemas RNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C y RNiBC, medidas a través del desdoblamiento cuadrupolar  $\Delta E_Q$ , fueron correlacionadas linealmente con el parámetro  $c'/a$  (donde  $c'$  es la distancia entre los planos R-C, entre los cuales se encuentra el plano Ni<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>, formando una especie de sándwich). Se encontró también que hay una correlación lineal entre  $T_c$  y la simetría local ( $c'/a$ ), esta correlación es la misma para los compuestos RNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C y los RNiBC (excepto para el YNiBC).*

*Palabras claves:* Superconductividad, Magnetismo, Borocarburos, Espectroscopia Mössbauer

### STRUCTURAL, MAGNETIC AND SUPERCONDUCTOR PROPERTIES OF THE SYSTEM RNiBC (R = rare earth): A COMPARISON WITH THE PROPERTIES OF THE RNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C SYSTEM

### ABSTRACT

*Crystallographic structure, magnetic ordering temperatures, structure of R magnetic moments and superconducting transition temperatures of RNiBC (R = Er, Ho, Dy, Tb, Gd) compounds are compared with the data of the corresponding RNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C compounds. Information on local structure at the Ni site and on the order of the R magnetic moments are obtained from Mössbauer spectroscopy on <sup>57</sup>Fe doped (1 at %) samples. The local symmetries of RNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C and RNiBC compounds, measured through the  $\Delta E_Q$ , were found to be linearly correlated with the  $c'/a$  ratio ( $c'$  is the distance of the R-C layers between which the Ni<sub>2</sub>-B<sub>2</sub> layers are sandwiched). A scaling of  $T_c$  with the local symmetry ( $c'/a$ ) was found to be the same for all the RNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C and RNiBC (except for Y) compounds.*

*Keywords:* Superconductivity, Magnetism, Borocarbides, Mössbauer Spectroscopy

## 1. INTRODUCCIÓN

Poco tiempo después que se observara la existencia de superconductividad en el sistema  $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$  (R = tierra rara), conocidos como *bocarbonatos* (borocarbides), se descubrió otra familia formada por el sistema RNiBC [1-7]. La coexistencia entre superconductividad y magnetismo, principal motivo del interés por los compuestos  $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ , básicamente no existe en la familia RNiBC. Esto se debe a que, con la excepción del LuNiBC [5], en ninguno de estos compuestos ha sido observado superconductividad. Con el objetivo de entender el por qué de este comportamiento, a pesar de que las estructuras de ambas familias son bastante similares, excepto por una capa adicional de R-C en el sistema RNiBC (ver sección 2), estudiamos en detalle la estructura cristalográfica, el ordenamiento magnético y las propiedades de transporte de los compuestos RNiBC (R= Er, Ho, Dy, Tb, Gd). La espectroscopía Mössbauer del  $^{57}\text{Fe}$  en los compuestos de RNiBC dopados con 1% de  $^{57}\text{Fe}$  ha sido usada especialmente para estudiar la estructura local en el sitio del Ni (Fe) vía el desdoblamiento cuadrupolar  $\Delta E_Q$  y también el ordenamiento magnético de los espines de las R magnéticas vía el campo magnético hiperfino *transferido* (desde las tierras raras hacia el sitio del Ni). Es de esperar que la presencia de una doble capa de R-C pueda tener una fuerte influencia en la estructura magnética de estos compuestos.

## 2. ESTRUCTURA

La estructura cristalográfica del sistema RNiBC fue determinada primeramente para los compuestos con R=Lu [1], Ho [2,6] y Er [2]. Adicionalmente, nosotros estudiamos la estructura de los compuestos con R=Dy, Tb, Gd e Y [7,8]. Las similitudes entre las estructuras de los sistemas  $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$  y RNiBC son ilustradas en las figuras 1(a) y 1(b); mientras que en el sistema  $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$  [ $\equiv(\text{RC})_1(\text{NiB})_2$ ] hay capas alternadas de R-C y  $\text{Ni}_2\text{-B}_2$ , una capa adicional de R-C existe entre las capas de  $\text{Ni}_2\text{-B}_2$  en la serie RNiBC [ $\equiv(\text{RC})_2(\text{NiB})_2$ ]. Por lo tanto, en ambas clases de compuestos las capas de  $\text{Ni}_2\text{-B}_2$ , los cuales son responsables por la superconductividad [1], están entre dos capas de R-C. Estas capas de  $\text{Ni}_2\text{-B}_2$  son construidas de tetraedros de  $\text{NiB}_4$  con un ángulo de enlace  $\phi$  (B-Ni-B) como está indicado en las figuras 1(a) y 1(b). Los parámetros de red  $c$  y  $d$  [ver fig. 1(b)] en el sistema RNiBC son prácticamente independientes de R con valores de  $c=7.55\text{Å}$  y  $d=2.41\text{Å}$  [6,7]. En el sistema  $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$  (ver fig. 1(b))  $(c/a) = 2(c'/a)$ , donde  $c'$  es la distancia entre dos capas R-C separadas por una capa de  $\text{Ni}_2\text{-B}_2$ , y  $a$  es el parámetro de red del plano basal. En los compuestos RNiBC  $c'$  esta dado por  $c' = c - d$  (fig. 1(a)).

La fig. 2 muestra los parámetros de red  $a$  y  $c$  de las series RNiBC y  $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$  respectivamente. Como se puede observar de esta figura el parámetro de red  $a$  aumenta en ambos sistemas así que el radio iónico de R también aumenta. Sin embargo, el parámetro de red  $c$ , el cual decrece con el aumento del radio iónico para el sistema  $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ , permanece casi constante en la serie RNiBC.

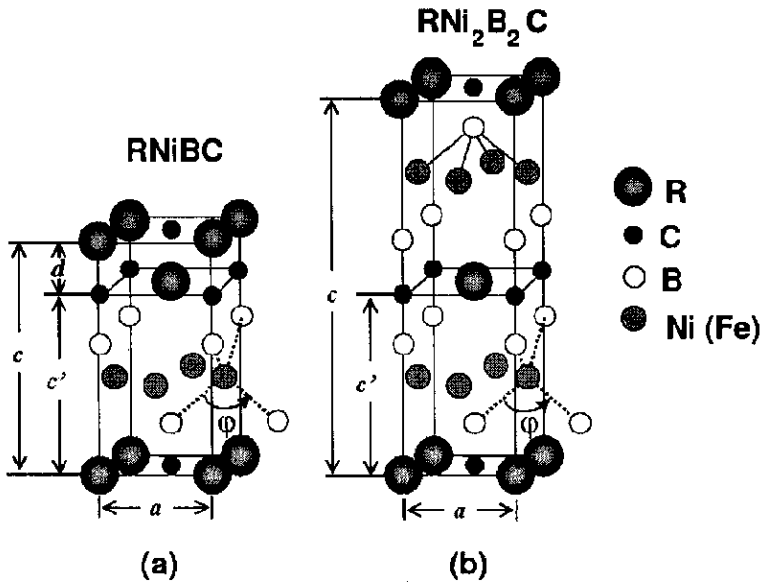


Figura 1. Estructura cristalina de las celdas unitarias de los sistemas (a) RNiBC y (b) RNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C. Aquí se muestran los parámetros de red  $a$  y  $c'$  usados en el texto.

Por otro lado, el parámetro  $c$  del YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C está ligeramente fuera de la tendencia observada para los parámetros  $c$  de la serie RNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C. Análogamente, tal desviación de la tendencia de los parámetros  $c$  en el sistema RNiBC es observada para el valor de  $c$  del YNiBC (fig. 2). Este descubrimiento puede estar intrínsecamente relacionado con el hecho de que el Y en algunos sistemas no se comporta como una tierra rara. En particular, esto podría llevar a que el YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C tenga diferentes características superconductoras al ser comparada con los otros miembros de la serie RNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C (ver sección 4).

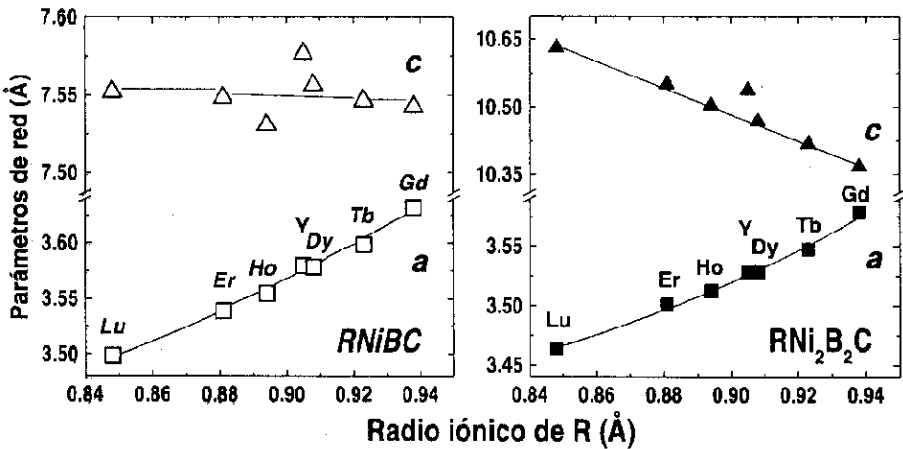


Figura 2. Parámetros de red  $a$  y  $c$  de los sistemas RNiBC y RNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C a la temperatura ambiente [1,9] en función del radio iónico de la tierra rara.

La espectroscopía Mössbauer en los compuestos RNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C y RNiBC dopados con 1 % de <sup>57</sup>Fe (ocupando el sitio del Ni) ofrece la posibilidad de usar el <sup>57</sup>Fe como una sonda local y detectar pequeñas variaciones en la energía de interacción entre el núcleo y los electrones extra nucleares, obteniendo así información relevante sobre la estructura electrónica y magnética en torno del átomo Mössbauer (<sup>57</sup>Fe).

La interacción del momento cuadrupolar de un núcleo con la componente principal del gradiente de campo eléctrico (GCE)  $V_{zz} = \partial^2 V / \partial z^2$  creado en el sitio del núcleo, por las distribuciones asimétricas de cargas electrónicas y puntuales de la red, desdobra el estado nuclear en subniveles con autovalores [10]:

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_l^2 - I(I+1)] (1 + \frac{\eta^2}{3})^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

donde  $I$  es el espín nuclear y  $m_l = I, I-1, I-2, \dots, -I$  es la componente  $z$ .  $Q$  es el momento cuadrupolar del núcleo y  $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$  el parámetro de asimetría. Para el <sup>57</sup>Fe (con un estado fundamental  $I = \frac{1}{2}$ ), la interacción cuadrupolar eléctrica desdobra el primer estado nuclear excitado ( $I = \frac{3}{2}$ ) en dos subniveles:  $|\frac{3}{2}, +\frac{3}{2}\rangle$  y  $|\frac{3}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$ . La diferencia de energía entre estos dos subestados, que es lo que se mide en un experimento Mössbauer es lo que llamamos desdoblamiento cuadrupolar. Por ejemplo, para el caso de un GCE con simetría axial ( $\eta = 0$ ), tenemos que el desdoblamiento cuadrupolar está dado por [10]:

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} eQV_{zz}. \quad (2)$$

Cuando discutamos la propiedades magnéticas de los borocarbonatos (sección 3), es importante conocer la dirección de la componente principal del GCE  $V_{zz}$ . Siguiendo argumentos de simetría, ligada a la estructura de los borocarbonatos,  $V_{zz}$  en el núcleo del Fe(Ni) tiene que estar en la dirección del eje  $c$  de la celda unitaria (fig. 1).

Estudios Mössbauer del <sup>57</sup>Fe en las series RNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C y RNiBC [8, 11-13] a temperatura ambiente (por encima de sus temperaturas de orden magnética), muestran un doblete cuadrupolar cuyo desdoblamiento cuadrupolar  $|\Delta E_Q|$  aumenta cuando se va del Er para el Gd. En la fig. 3 hemos graficado los valores de  $|\Delta E_Q|$  medidos para el sistema RNiBC (R= Er, Ho, Dy, Tb, Gd) junto con aquellos obtenidos anteriormente para el sistema RNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C (R=Er, Ho, Dy, Tb, Gd, Nd, Pr) en función del parámetro estructural ( $c/a$ ), el cual es una medida del ángulo de enlace  $\varphi$  (B-Ni-B) [ver figs. 1(a) y (b)].

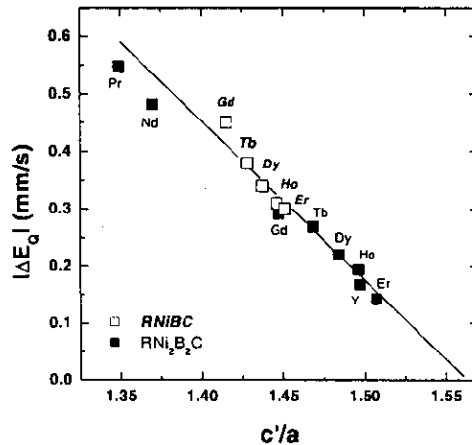


Figura 3. Desdoblamiento cuadrupolar  $|\Delta E_Q|$  a la temperatura ambiente observado en los sistemas RNiBC ( $R = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, Er}$ ) y  $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$  ( $R = \text{Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er}$ ) en función de la razón ( $c/a$ ).

La fig. 3 muestra que *todos* los compuestos,  $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$  y RNiBC, tienen la *misma* correlación lineal entre ( $c/a$ ) y  $|\Delta E_Q|$ . Esto es una clara indicación de que la estructura cristalográfica y electrónica (el cual determina  $\Delta E_Q$ ) en el sitio del Fe(Ni) en ambos sistemas RNiBC and  $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$  son las mismas siempre que sus parámetros estructurales ( $c/a$ ) sean iguales. Además, ya que  $|\Delta E_Q|$  es una medida de la desviación de una simetría tetraédrica “ideal”, concluimos de la fig. 3 que el tetraedro  $\text{NiB}_4$  en la serie RNiBC muestra una desviación mas fuerte que el tetraedro del sistema  $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ . Teniendo en cuenta los cálculos de estructura de banda realizados por Mattheiss [14], cálculos que demostraron que una simetría tetraédrica ideal del tetraedro  $\text{NiB}_4$  coincide con una densidad de estados relativamente alta en el nivel de Fermi, se torna evidente el por qué la estructura de la serie RNiBC es menos favorable para la superconductividad que el de la serie  $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$  (ver sección 4).

### 3. MAGNETISMO

Estudios previos en los borocarbonatos han demostrado que el Fe, que ocupa el sitio del Ni, no tiene momento magnético [11] (es más, sólo las tierras raras poseen momento magnético). Por lo tanto, la aparición de un campo magnético hiperfino en plano del Ni (donde se encuentra el Fe) será debido únicamente al campo magnético hiperfino *transferido* desde las tierras raras las cuales se encuentran en las capas R-C (tanto arriba como abajo del plano  $\text{Ni}_2\text{-B}_2$ ). Este campo magnético puede ser transferido vía interacción *RKKY* o dipolar.

Interacciones nucleares magnéticas puras son raramente encontrados en las aplicaciones del efecto Mössbauer. En nuestras muestras bajo estudio hay, como vimos en la sección anterior, una interacción cuadrupolar eléctrica. Cuando un campo eléctrico y magnético

interaccionan simultáneamente con el núcleo, el Hamiltoniano que representa esta interacción combinada esta dado por (en un sistema de ejes coincidentes con los ejes principales del GCE) [10]:

$$H = -g\mu_N \mathbf{I} \cdot \mathbf{H} + \frac{eV_{zz}Q}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2)] \quad (3)$$

donde  $g = \mu/(I\mu_N)$  es el factor nuclear ( $\mu$  momento magnético nuclear),  $\mu_N = eh/2Mc$  el magnetón nuclear de Bohr,  $\mathbf{I}$  el espín nuclear y  $\mathbf{H}$  el campo magnético. Si  $eV_{zz}Q \ll \mu H$  y si el tensor GCE es axialmente simétrico y su eje principal hace un ángulo  $\theta$  con el eje del campo magnético, la teoría de perturbaciones de primer orden da la siguiente expresión general para los autovalores [10]:

$$E = -g\mu_N H m_I + (-1)^{|m_I|+1} \cdot \frac{eV_{zz}Q}{4} \left[ \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right] \quad (4)$$

En este caso no es posible determinar el ángulo  $\theta$  a partir del espectro Mössbauer. De esta manera, el signo de  $eV_{zz}Q$  no puede ser determinado, a no ser que la dirección de magnetización relativa al eje de simetría sea medida por otros medios. Esto es lo que sucede en nuestras muestras donde la dirección de magnetización de una de las muestras se obtiene por difracción de neutrones y, consecuentemente, el signo de la componente principal del GCE es determinado vía espectroscopía Mössbauer. Posteriormente, conociendo el signo de la componente principal del GCE podemos determinar el ángulo  $\theta$  para las otras muestras de la serie donde solamente se cambian las tierras raras pero no su estructura.

Nuestros estudios Mössbauer en el sistema RNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C mostraron que un campo de quiebra de pares de Cooper (campo hiperfino transferido) es producido en el sitio del Ni y destruye la superconductividad en algunos de estos compuestos (Ho, Tb and Gd) [11]. La estructura magnética del TbNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C [15] y GdNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C [16] también fueron aclaradas. El HoNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C se ordena antiferromagnéticamente a  $T_N = 8.5$  K y se vuelve superconductor a 8 K [fig. 4(b)]. En el HoNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C una estructura magnética modulada no conmensurada aparece a  $\sim 6$  K [fig. 4(a)], el cual parece ser responsable por el comportamiento re-entrante, es decir, la ausencia de superconductividad entre  $4.7$  K  $< T < 6$  K mostrada por este compuesto [fig. 4(b)].

La ausencia de superconductividad entre  $4.7$  K  $< T < 6$  K es atribuida a la aparición de un campo de quiebra de pares en la capa de Ni, que es justamente donde la sonda de <sup>57</sup>Fe está localizada. El campo magnético hiperfino transferido  $B_{hf}$  en el sitio del Ni(Fe), resultante de los cuatro átomos de Ho más próximos (dos en la capa de Ho arriba del plano de Ni, y dos en la capa de Ho abajo del plano de Ni) no se cancelarán en el intervalo de temperatura  $4.7$  K  $< T < 6$  K, debido a que la estructura del HoNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C es antiferromagnética no conmensurada como mostrado en la fig. 4(a). El campo magnético hiperfino transferido  $B_{hf}$  en función de la temperatura [fig. 4(c)] muestra claramente que tal campo magnético de quiebra de pares en realidad existe en la región reentrante del compuesto HoNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C [11]. Esta clase de campo de quiebra de pares no

es observado en el caso del  $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$  y  $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ , donde la superconductividad coexiste con el ordenamiento magnético [11].

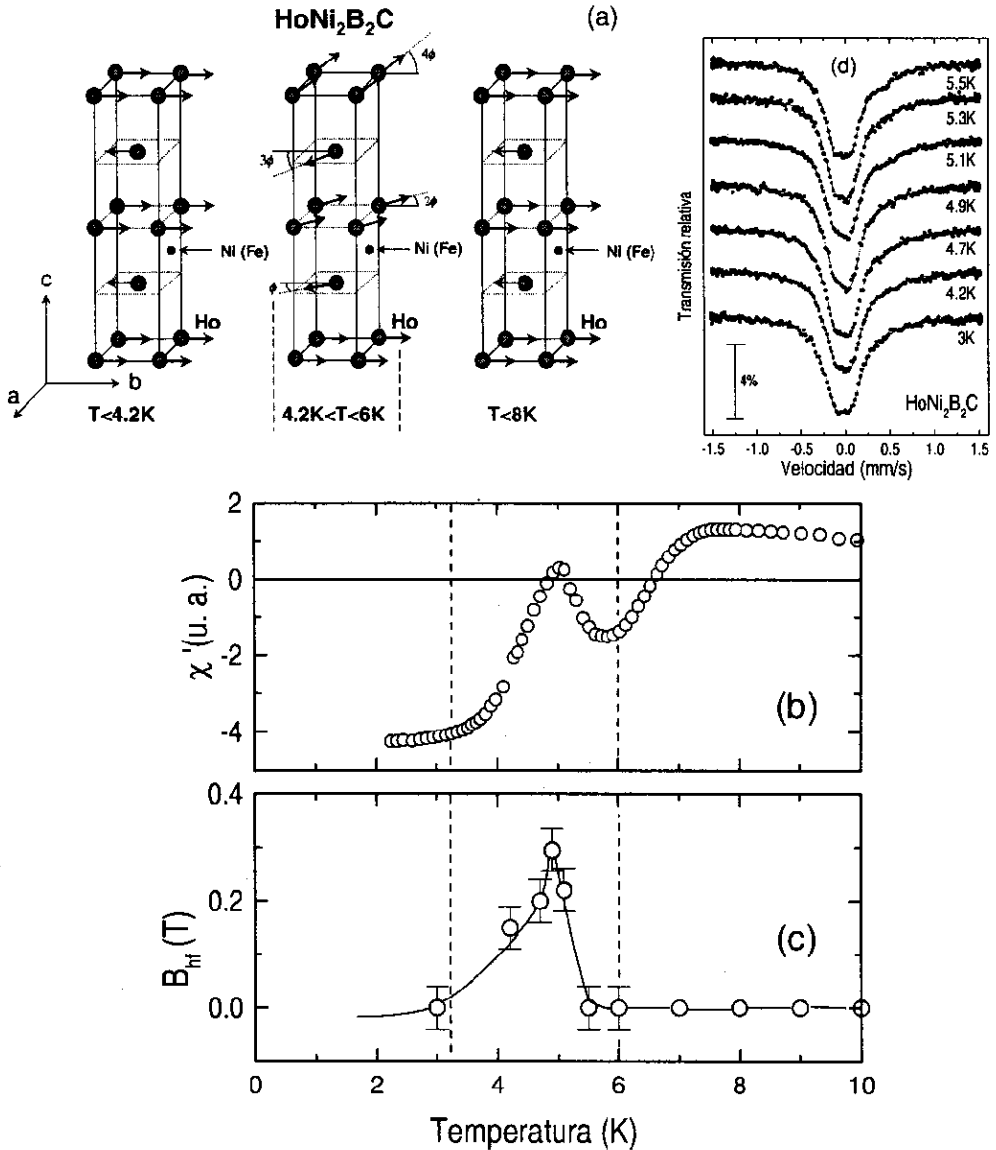


Figura 4. (a) Estructura magnética del  $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$  en tres rangos diferentes de temperatura; (b) susceptibilidad magnética AC  $\chi_{ac}$  vs temperatura del  $\text{Ho}(\text{Ni}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ , mostrando la región de temperatura donde tiene lugar el comportamiento reentrante; (c)  $B_{hf}$  en función de la temperatura en el sitio del Ni obtenido para el compuesto  $\text{Ho}(\text{Ni}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ ; (d) Dependencia con la temperatura de los espectros Mössbauer del compuesto  $\text{Ho}(\text{Ni}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ .

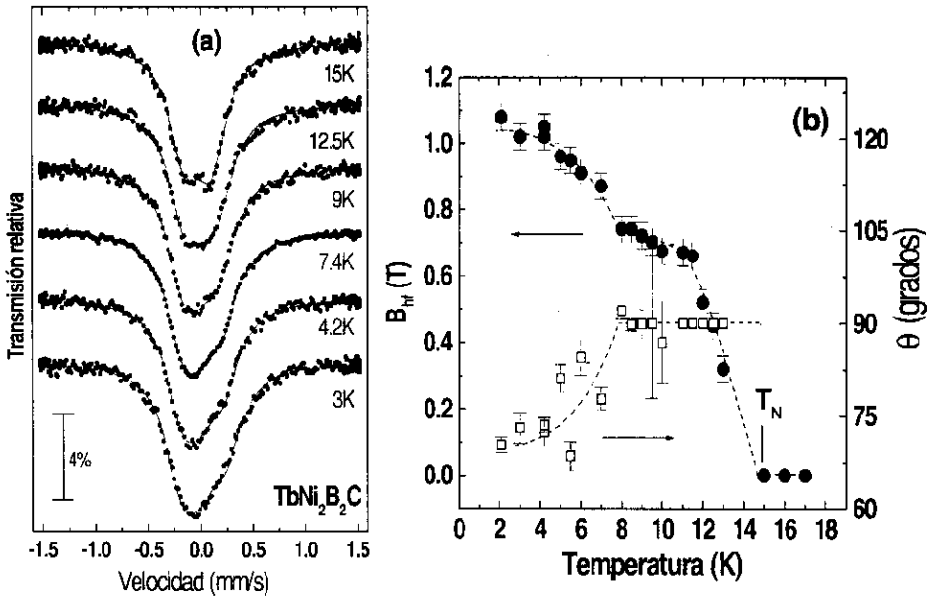


Figura 5. (a) Espectros Mössbauer del  $^{57}\text{Fe}$  del  $\text{Tb}(\text{Ni}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ ; (b) Campo magnético hiperfino  $B_{\text{hf}}$  del  $^{57}\text{Fe}$  y el ángulo  $\theta$  entre  $B_{\text{hf}}$  y  $V_{zz}$  en función de la temperatura en el  $\text{Tb}(\text{Ni}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ .

El  $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$  se ordena antiferromagnéticamente a  $T_N \sim 15\text{K}$  y además se ha observado que una pequeña componente ferromagnética se desenvuelve abajo de los 8 K [17,18]. Sin embargo, otros estudios fueron necesarios para conocer su arreglo ferromagnético específico [15]. El orden magnético a 15K del  $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$  se muestra evidente en los espectros Mössbauer del  $^{57}\text{Fe}$  a baja temperatura los cuales son mostrados en la fig. 5(a). Un ensanchamiento magnético empieza a aparecer en los espectros abajo de 15K.

La dependencia con la temperatura del campo magnético hiperfino transferido  $B_{\text{hf}}$  es mostrado en la fig. 5(b).  $B_{\text{hf}}$  aumenta conforme la temperatura disminuye por debajo de  $T_N = 15\text{K}$ , alcanzando un valor de 0.8T a 8K [ver fig. 5(b)]. Entre 8 y 5K se observa un pequeño, pero significativo aumento en  $B_{\text{hf}}$ . Simultáneamente, por debajo de 8K, el ángulo  $\theta$  entre  $B_{\text{hf}}$  y la componente principal del gradiente de campo eléctrico  $V_{zz}$  (que está en la dirección  $c$ ) disminuye hasta aproximadamente  $70^\circ$  [fig. 5(b)]. Este resultado indica que una de las componentes del espín del Tb permanece fluctuando hasta llegar a 8K y se congela por debajo de esta temperatura, hecho que relacionamos con un ferromagnetismo débil observado anteriormente por medidas de magnetización [15].

Se conoce que el  $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$  se ordena antiferromagnéticamente por debajo de  $T_N \sim 20\text{K}$ , y con un re-arreglo de los espines de los átomos de Gd por debajo de  $T_R \sim 14\text{K}$  [19,20]. Al bajar la temperatura por debajo de  $T_N$  los espectros Mössbauer no cambian hasta que, aproximadamente a 15K (transición de re-orientación) un ensanchamiento simétrico de los espectros ocurre, aumentando cada vez más a medida que la temperatura sigue disminuyendo [ver fig. 6(a)]. La dependencia de  $B_{\text{hf}}$  con la temperatura es mostrada en la fig. 6(b). Al ajustar el espectro simétrico del  $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$  se consideró una interacción combinada, magnética y cuadrupolar eléctrica. El ángulo  $\theta$  entre  $B_{\text{hf}}$  y  $V_{zz}$  es justamente el llamado “ángulo mágico” ( $\theta \sim 55^\circ$ ). También es posible



ajustar los espectros considerando que el ángulo  $\theta$  no esté bien definido, es decir, que todos los ángulos entre  $0 \leq \theta \leq 90^\circ$  sean posibles. Estos resultados están en concordancia con un modelo de estructura tipo-espiral propuesto en la referencia 20 para la estructura magnética de este compuesto por debajo de  $T_R$ .

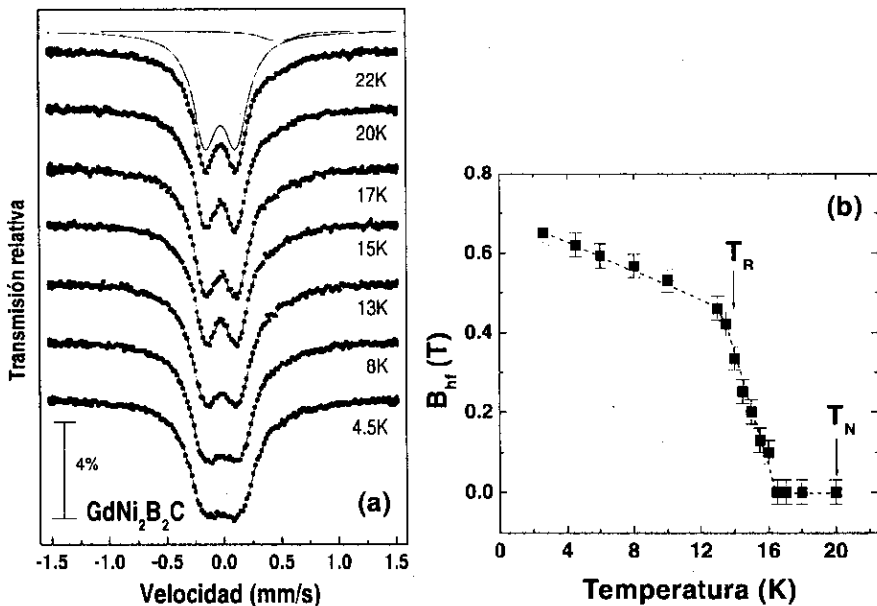


Figura 6. (a) Espectros Mössbauer del  $^{57}\text{Fe}$  de la muestra  $\text{Gd}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$  en el rango de temperatura  $22\text{K} \geq T \geq 4.2\text{K}$ . (b) Dependencia con la temperatura del campo magnético hiperfino  $B_{\text{hf}}$  en el  $\text{Gd}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ .

En una serie isoestructural de compuestos de tierras raras (donde los otros componentes no son magnéticos), se espera que las temperaturas de transición magnética  $T_M$  sigan la “escala de *de Gennes*” [21]:  $T_M$  es proporcional a  $(g_J - 1)^2 J(J + 1)$ . En las tierras raras pesadas,  $T_M$  debería disminuir monótonamente a medida que la masa atómica de la tierra rara aumenta desde el Gd al Tm.

La interacción de intercambio del espín  $J$  de la tierra rara con la densidad de espín de los electrones de conducción  $s$  esta dado por:

$$H_{\text{ex}} = -2\mathfrak{S}(g_J - 1)J \cdot s,$$

donde  $\mathfrak{S}$  es la constante de acoplamiento. El espín de la tierra rara causa una polarización neta de los electrones de conducción  $\sigma(\mathbf{r})$  en torno de su vecindad. La polarización de espín producido por el espín  $J_i$  localizado en el átomo  $i$  interactúa con el espín  $J_j$  localizado en el átomo  $j$ , llevando así a una interacción tierra rara - tierra rara [22]

$$H_{\text{ex}} = -2\lambda(g_J - 1)^2 J_i \cdot J_j$$

donde el parámetro de intercambio  $\lambda$  depende de  $\mathfrak{S}^2$  y de los detalles de la estructura de bandas. En la aproximación de campo molecular la temperatura de transición magnética está dada por [22]:

$$T_0 = \frac{2\lambda}{3k_B} (g_J - 1)^2 J(J + 1)$$

prediciendo así que la temperatura de transición magnética debido a esta interacción es proporcional a  $\lambda$  (el cual debería permanecer casi constante a través de la serie de compuestos para un determinado tipo de orden magnético) y al factor de *de Gennes*  $(g_J - 1)^2 J(J + 1)$ .

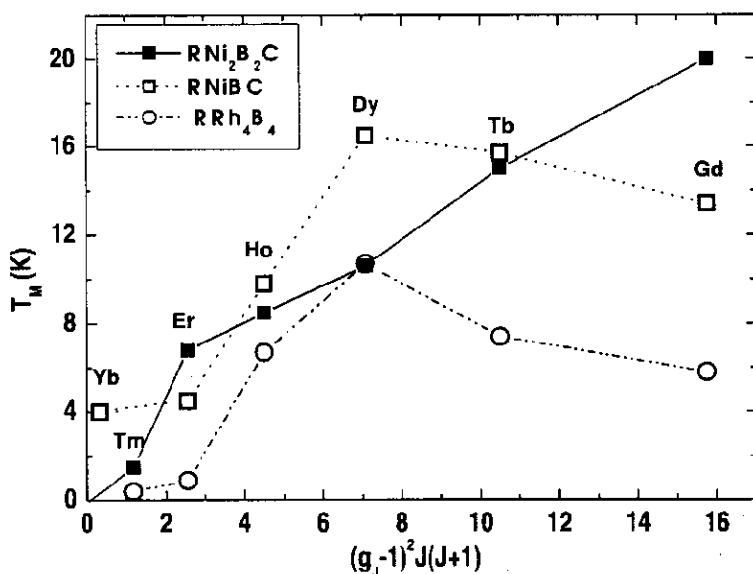


Figura 7. Temperaturas de transición magnética  $T_M$  para los sistemas RNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C [9], RniBC [7] y RRh<sub>4</sub>B<sub>4</sub> [21] en función del factor de *de Gennes*.

Las temperaturas de orden magnético  $T_M$  del sistema RNiBC (R=Er, Ho, Dy, Tb, Gd) han sido determinadas por medidas de susceptibilidad AC [7]. En la fig. 7 hemos graficado estos valores para los diferentes compuestos, junto con aquellos correspondientes a las series RNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C y RRh<sub>4</sub>B<sub>4</sub> en función del factor de *de Gennes*. Mientras que por un lado los valores de  $T_M$  de los compuestos RNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C siguen una relación casi lineal con el factor de *de Gennes* (ver fig. 7), por otro lado no sucede lo mismo para los compuestos RNiBC donde los valores de  $T_M$  para el DyNiBC y TbNiBC son mayores que la del GdNiBC (fig. 7). Este resultado es bastante similar con aquel encontrado para los compuestos ordenados ferromagnéticamente RRh<sub>4</sub>B<sub>4</sub> donde también el valor mas alto de  $T_M$  no es encontrado para el GdRh<sub>4</sub>B<sub>4</sub> sino mas bien para el DyRh<sub>4</sub>B<sub>4</sub> (fig. 7).

Este comportamiento del sistema  $\text{RRh}_4\text{B}_4$  ha sido explicado considerando efectos de campo cristalino los cuales aumentan los valores de  $T_M$  de compuestos ferromagnéticos. De esta manera se explica porque los  $T_M$  del  $\text{TbRh}_4\text{B}_4$  y  $\text{DyRh}_4\text{B}_4$  son más altos que el del  $\text{GdRh}_4\text{B}_4$  (donde no hay efectos de campo cristalino) [23]. Como mostraremos mas adelante el  $\text{DyNiBC}$  y  $\text{TbNiBC}$  también tienen un tipo de orden ferromagnético.

Seguidamente queremos comparar las estructuras magnéticas de los sistemas  $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$  y  $\text{RNiBC}$  en el inicio del ordenamiento magnético, esto es, justo en  $T_M$ . Para el sistema  $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$  el ordenamiento magnético es siempre antiferromagnético (AFM), cambios como el del ferromagnetismo débil tienen lugar en algunos de estos compuestos a temperaturas más bajas que  $T_M$ . Contrastando con esto el orden magnético del sistema  $\text{RNiBC}$  es más complicado; estudios de difracción de neutrones mostraron que hay un acoplamiento ferromagnético (FM) entre planos vecinos de R-C (separación  $d = 2.41 \text{ \AA}$ ) y diferentes acoplamientos entre las capas dobles (R-C)<sub>2</sub> [separación  $c' = 5.14 \text{ \AA}$ , ver fig.1 (a)]. Para el Er [2], Dy y Tb [24] el acoplamiento entre capas dobles de R-C es FM mientras que es AFM para el Ho [2]. Tal acoplamiento AFM también fue propuesto para el Gd [4]. De los análisis de los datos de magnetorresistencia del sistema  $\text{RNiBC}$  (R=Er, Ho, Dy, Tb, Gd) [7] se obtiene acoplamiento FM para el Er, Dy y Tb (en concordancia con los datos de difracción de neutrones). Los estudios Mössbauer del  $^{57}\text{Fe}$  abajo de  $T_M$  para el sistema  $\text{RNiBC}$  (R=Er, Ho, Dy, Tb, Gd) mostraron un campo magnético hiperfino en el núcleo de Fe (Ni) para el  $\text{TbNiBC}$  y  $\text{ErNiBC}$  [25,26], nuevamente en concordancia con los datos de neutrones y magnetorresistencia. Por otro lado, no se observó campo magnético hiperfino en los compuestos de  $\text{HoNiBC}$ ,  $\text{DyNiBC}$  y  $\text{GdNiBC}$ . Esto está de acuerdo con los otros datos experimentales para el Ho y Gd (con estructura AFM), mientras que la ausencia de campo hiperfino en el  $\text{DyNiBC}$  es hasta ahora un misterio.

#### 4. SUPERCONDUCTIVIDAD

En un superconductor convencional, la superconductividad envuelve pares de electrones (pares de Cooper) en el cual los electrones tienen momentum y espines opuestos ( $k \uparrow, -k \downarrow$ ). Un campo magnético aplicado  $\mathbf{H}$  o el momento magnético  $\mu$  de un ión en el superconductor pueden interactuar con los electrones superconductores elevando la energía de uno de los miembros de los pares de Cooper y disminuyendo la energía del otro. Tales interacciones de “quiebra de pares de Cooper” son bastante destructivas para la superconductividad y generalmente llevan a una fuerte disminución de  $T_c$  [27].

Cuando un superconductor no magnético es diluido con impurezas magnéticas R (generalmente tierras raras) se encuentra que  $T_c$  disminuye con la concentración de estas impurezas y la superconductividad es completamente destruida más allá de un valor crítico de concentración. En un campo magnético externo cero, los electrones superconductores interactúan con los iones *paramagnéticos* R vía la interacción de intercambio

$$H_{cx} = -2\mathcal{J}(g_j - 1)\mathbf{J} \cdot \mathbf{s}, \quad (5)$$

donde  $\mathfrak{S}$  es el parámetro de interacción de intercambio,  $g_J$  es el factor  $g$  de Landé,  $J$  el operador del momento angular total del estado fundamental del ión R según la regla de Hund,  $s$  es la densidad de espín de los electrones de conducción en el sitio del ión R. Esto produce una disminución de  $T_c$  el cual, en el límite de bajas concentraciones  $n$  de iones R, es lineal en  $n$ . De acuerdo a Abrikosov y Gorkov [28] la disminución  $-\delta T_c$  de  $T_c(0)$  (siendo  $\delta T_c$  una pequeña fracción de  $T_c(0)$ ) debido a la dispersión de intercambio de espín está dado por:

$$\delta T_c = - \left[ \frac{\pi^2 n N(E_F)}{8k_B} \right] \mathfrak{S}^2 (g_J - 1)^2 J(J+1). \quad (6)$$

$T_c(0)$  es la temperatura de transición superconductoras de la matriz no magnética y  $N(E_F)$  es la densidad de estados de los electrones de conducción en el nivel de Fermi.  $T_c$  es proporcional al término  $(g_J - 1)^2 J(J+1)$ , denominado factor de *de Gennes*. Así, la ecuación (6) define la escala de *de Gennes* para materiales superconductores con pequeñas cantidades de impurezas magnéticas.

La opinión generalmente aceptada es que  $T_c$  en todos los compuestos  $RNi_2B_2C$  ordenados magnéticamente escala con el factor de *de Gennes* [29-30]. Para esto se considera al sistema  $RNi_2B_2C$  como un sistema de superconductores con pequeñas cantidades de impurezas magnéticas (las tierras raras) para el cual la teoría de Abrikosov y Gorkov sería válida. Según la fig. 1 se tiene que en el sistema  $RNi_2B_2C$  hay 1 átomo de tierra rara para cada 6 átomos presentes en el compuesto.

Si bien es cierto que los  $T_c$  de los compuestos  $RNi_2B_2C$  con R= Tm, Er, Ho y Dy escala bien con el factor *de Gennes*, por otro lado el alto valor del  $T_c$  del  $LuNi_2B_2C$  ( $T_c=16.4K$ ) y la ausencia de superconductividad en el  $LaNi_2B_2C$  no se ajustan a este modelo. Una quiebra en la escala de *de Gennes* ya fue observada en compuestos mixtos como en el  $(R_{1-x}R'_x)Ni_2B_2C$  [31]. Independiente de estos hechos, uno debería de preguntarse por qué la escala de *de Gennes* desarrollada por Abrikosov y Gorkov para impurezas magnéticas *no correlacionadas* debería ser válida para todos los compuestos ordenados magnéticamente como por ejemplo el  $DyNi_2B_2C$  o para compuestos cuyas temperaturas de orden magnética están muy cerca de su temperatura de orden superconductoras  $T_c$  ( $ErNi_2B_2C$  y  $HoNi_2B_2C$ ). Han habido varios intentos de correlacionar  $T_c$  con otros parámetros, como por ejemplo con el radio iónico R [32,33] o la distancia Ni-Ni [32], pero ninguno de éstos ha tenido éxito. En este trabajo mostraremos que existe una correlación lineal entre  $T_c$  y el parámetro ( $c'/a$ ), y que es la misma para los compuestos  $RNi_2B_2C$  y  $RNiBC$ .

Como ya habíamos mencionado en la introducción, con la excepción del  $LuNiBC$  ninguno de los otros compuestos de la serie  $RNiBC$  es superconductor. En la sección 2 mencionamos también que este comportamiento puede estar conectado con una fuerte distorsión del tetraedro  $NiB_4$  en estos compuestos (en relación a la simetría tetraédrica ideal). Esta distorsión del tetraedro es menor en el sistema  $RNi_2B_2C$ . La interacción cuadrupolar  $|\Delta E_Q|$  en el sitio del Fe (Ni), como fue discutido en la sección 2, es una medida de la desviación de la simetría tetraédrica "ideal" y escala linealmente con el parámetro estructural ( $c'/a$ ).

Una desviación de la simetría tetraédrica ideal del  $\text{NiB}_4$  en el compuesto no-magnético  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  se puede conseguir experimentalmente dopando el sitio del Lu con La no magnético. Siendo el radio iónico del La diferente que la del Lu, el dopaje llevara a un cambio en el parámetro ( $c/a$ ) y por lo tanto a una distorsión del tetraedro  $\text{NiB}_4$ . Ya que estos compuestos no son magnéticos, no hay una influencia magnética en la superconductividad y por lo tanto la supresión de  $T_c$  será determinada únicamente por efectos estructurales [cambio del parámetro ( $c/a$ )].

Los argumentos mencionados anteriormente también son válidos para el compuesto no magnético  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  si éste es dopado con La. En vista de estos hechos decidimos preparar las aleaciones  $\text{Lu}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$  e  $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ .

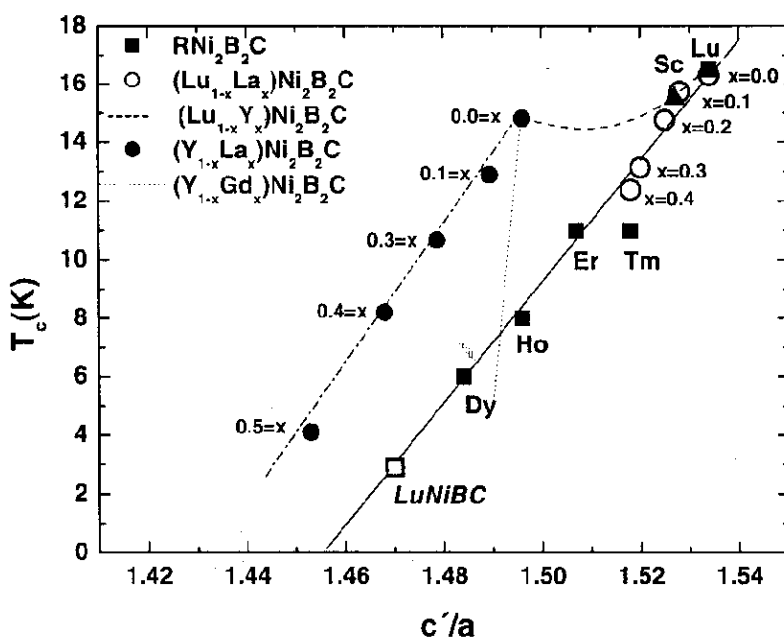


Figura 8. Temperaturas de transición superconductora  $T_c$  de los sistemas  $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$  ( $R = \text{Lu}, \text{Tm}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Sc}$ ) [9],  $(\text{Lu}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$  [34],  $(\text{Y}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$  [35], y  $\text{LuNiBC}$  [1].

Con la intención de ver si hay alguna relación entre los parámetros estructurales y la temperatura de transición superconductora  $T_c$ , graficamos en la fig. 8 los valores de  $T_c$  del  $\text{LuNiBC}$  [5] junto con los compuestos no magnéticos  $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$  ( $R = \text{Lu}, \text{Sc}$ ), las mezclas no magnéticas  $(\text{Lu}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$  [34],  $(\text{Y}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$  [35] y los compuestos ordenados magnéticamente  $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$  ( $R = \text{Tm}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}$ ) [9].

Los compuestos no magnéticos  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ,  $\text{ScNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ,  $(\text{Lu}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$  y  $\text{LuNiBC}$  muestran una relación lineal entre ( $c/a$ ) y  $T_c$  (ver línea sólida en la fig. 8). Las mezclas no magnéticas  $(\text{Y}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$  también muestran una relación lineal entre ( $c/a$ ) y  $T_c$  (ver línea punto-entrecortada en la fig. 8) con una pendiente casi idéntica a aquel de los

otros compuestos no magnéticos. Esta pendiente de  $T_c$  vs  $(c/a)$ , por lo tanto, es una medida de la disminución de  $T_c$  con el aumento de  $(c/a)$ .

Los valores de  $T_c$  encontrados para el  $(Y_{1-x}La_x)Ni_2B_2C$  son mayores [para el mismo valor de  $(c/a)$ ] que los de la familia  $RNi_2B_2C$ . Como ya mencionamos en la sección 2, esta característica está probablemente relacionada con el hecho de que el Y no se comporta como una tierra rara en estos compuestos. Esta característica es bastante similar a otra familia de superconductores magnéticos, las fases de Chevrel  $RMo_6S_8$  [36], donde el valor de  $T_c$  del  $YMo_6S_8$  no se ajusta en la dependencia general de  $T_c$  con el volumen que fue encontrado para los compuestos  $RMo_6S_8$ .

La depresión de  $T_c$  para los compuestos no magnéticos  $Lu_{1-x}Y_xNi_2B_2C$  [37] no sigue la tendencia encontrada para los compuestos  $RNi_2B_2C$ ,  $(Lu_{1-x}La_x)Ni_2B_2C$  y  $LuNiBC$ . Su gráfico de  $T_c$  vs  $(c/a)$  une los puntos de los compuestos puros  $LuNi_2B_2C$  e  $YNi_2B_2C$  (línea entrecortada en la Fig. 8), como se esperaba.

Sorprendentemente los valores de  $T_c$  de los compuestos ordenados magnéticamente  $RNi_2B_2C$  ( $R=Dy, Ho, Er$ ), con  $T_N$  próximo de  $T_c$ , caen en la misma línea de los compuestos no magnéticos. Solo el  $T_c$  del  $TmNi_2B_2C$  con  $T_N \ll T_c$  [38] está ligeramente abajo de la línea (ver fig. 8), indicando claramente que para este compuesto hay un efecto de quiebra de pares debido a la dispersión de intercambio de acuerdo a la teoría.

Consecuentemente, el efecto de quiebra de pares de los momentos magnéticos de las tierras raras R parece ser muy pequeño para el Dy, Ho, Er y es de  $\Delta T_c \approx -2$  K para el Tm. Este descubrimiento está en contraste a la opinión generalmente aceptada de que  $T_c$  en todos los compuestos ordenados magnéticamente escala con el factor de *de Gennes* [29,30]. Sin embargo, está en perfecta concordancia con los cálculos teóricos publicados recientemente [39]. Estos cálculos demostraron que los electrones del Ni(3d), los cuales son los principales responsables por la superconductividad, no sienten a los momentos magnéticos de las R en el caso de que los momentos magnéticos de las R estén ordenados antiferromagnéticamente, como es el caso del Dy y Ho.

En las aleaciones pseudo cuaternarias  $R_{1-x}R'_xNi_2B_2C$  donde una de las tierras raras (R o R') es magnética,  $T_c$  disminuirá de acuerdo a la teoría de Abrikosov-Gorkov [28]. En este caso el efecto de quiebra de pares es más efectivo en reducir el valor de  $T_c$  que los efectos estructurales (cambio de  $c/a$ ). Este es el caso de las muestras  $Y_{1-x}Gd_xNi_2B_2C$  [40] (línea punteada en la fig. 2) y  $Lu_{1-x}Gd_xNi_2B_2C$  [31] donde la disminución de  $T_c$  es debido principalmente al efecto de quiebra de pares. Queda indicado así que estas mezclas no pueden ser consideradas en nuestra relación lineal de  $T_c$  con  $(c/a)$  encontrada para los compuestos  $RNi_2B_2C$ ,  $(Lu_{1-x}La_x)Ni_2B_2C$  y  $LuNiBC$ .

Concluyendo, proponemos que  $(c/a)$  (una medida de la distorsión del tetraedro  $NiB_4$ ) es el parámetro relevante que determina  $T_c$  en todos los compuestos  $RNi_2B_2C$  y  $RNiBC$  ya sean estos no-magnéticos o estén ordenados antiferromagnéticamente. Además, el efecto de quiebra de pares sobre  $T_c$  para los compuestos ordenados magnéticamente

$\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ,  $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$  y  $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$  parece ser pequeño y es del orden de  $\Delta T_c \approx -2$  K para el  $\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$ .

## 5. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos el financiamiento de las fundaciones FAPERJ/RJ, Volks Wagen, a las agencias Capes/Brazil, CNPq/Brazil y DAAD/Germany. D. R. Sánchez agradece al Centro Latinoamericano de Física (CLAF) por la beca de post doctorado.

## 6. REFERENCIAS

- [1] T. Siegrist, H. W. Zandbergen, R. J. Cava, J. J. Krajewski, and W. F. Peck Jr., *Nature (London)* **367** (1994) 254-256.
- [2] L. J. Chang, C. V. Tomy, D. McK Paul, N. H. Andersen, and M. Yethiraj, *J. Phys.: Condens. Matter* **8** (1996) 2119-2125
- [3] X. Z. Zhou, H. P. Kunkel, and Gwyn Williams, *J. Phys.: Condens. Matter* **8** L483-L490 (1996).
- [4] M. El Massalami, B. Giordanengo, J. Mondragon, E. M. Baggio-Saitovitch, A. Takeuchi, J. Voiron, and A. Sulpice, *J. Phys.: Condens. Matter* **7** (1995) 10015-10027.
- [5] L. Gao, X. D. Qui, Y. Cao, R. L. Meng, Y. Y. Sun, Y. Y. Xue, and C. W. Chu, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 9445-9448.
- [6] Q. Huang, J. W. Lynn, A. Santoro, B. C. Chakoumakos, R. J. Cava, J. J. Krajewski, and W. F. Peck Jr., *Physica C* **271** (1996) 311-318.
- [7] M. B. Fontes, J. C. Trochez, M. A. Continentino, B. Giordanengo, S. L. Bud'ko, D. R. Sánchez, and E. M. Baggio-Saitovitch, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 6781-6789.
- [8] Dalber Rubén Sánchez Candela, *Magnetismo e Supercondutividade no Sistema  $TR(\text{NiB})_n\text{C}$  ( $TR=Y, Er, Ho, Dy, Tb, Gd, Nd, Pr; n=1,2$ )*, Tese de Doutorado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), Rio de Janeiro-Brasil (1998).
- [9] J. W. Lynn, S. Skanthakumar, Q. Huang, S. K. Sinha, Z. Hossain, L.C. Gupta, R. Nagarajan, C. Godart, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 6584-6598.
- [10] N. N. Greenwood, T. C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall Ltd. London (1971).
- [11] D. R. Sánchez, H. Micklitz, M. B. Fontes, S. L. Bud'ko and E. M. Baggio-Saitovitch, *Phys. Rev. Lett.* **76**, (1996) 507-510.
- [12] Z. Zeng, D. R. Sánchez, Diana Guenzburger, D. E. Ellis, E. M. Baggio-Saitovitch, H. Micklitz, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 3087-3092.
- [13] D. R. Sánchez, H. Micklitz, E. M. Baggio-Saitovitch, *J. Phys.: Condens. Matter* **12** (2000) L177-L181.
- [14] L. F. Mattheiss, T. Siegrist, and R. J. Cava, *Solid State Commun.* **91** (1994) 587-590.
- [15] D. R. Sánchez, M. A. C. de Melo, M. B. Fontes, S. L. Budko, E. M. Baggio-Saitovitch, M. Hillberg, W. Wagener, H. -H. Klauß, G. H. Walf, and F. J. Litterst, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 10268-10271.

- [16] D. R. Sánchez, H. Micklitz, and E. M. Baggio-Saitovitch, *J. Phys.: Condens. Matter* **9** (1997) L299-L302.
- [17] P. Devernagis, J. Zarestky, C. Stassis, A. I. Goldman, P.C. Canfield, and B. K. Cho, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 8506-8508.
- [18] B. K. Cho, P. C. Canfield, D. C. and Johnston, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 8499-8505.
- [19] P. C. Canfield, B. K. Cho, and K. W. Dennis, *Physica B* **215** (1995) 337-343.
- [20] C. Detlefs, A. I. Goldman, C. Stassis, P. C. Canfield, B. K. Cho, J. P. Hill, and D. Gibbs, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 6355-6361.
- [21] H. R. Kirchmayr and C. A. Poldy, in: *Handbook on the physics and chemistry of rare-earths*, Vol 2, eds. K. A. Gschneider Jr. and L. Eyring (North-Holland, Amsterdam, 1979) p. 55.
- [22] B. Coqblin, *The Electronic Structure of Rare-Earth Metals and Alloys: the Magnetic Heavy Rare-Earths*. Academic Press Inc. (London), 1997.
- [23] B. D. Dunlap L. N. Hall, F. Behroozi, G. W. Crabtree, and D. G. Niarchos, *Phys. Rev. B* **29** (1984) 6244-6251.
- [24] S. Skanthakumar, and J. W. Lynn, *Physica B* **259-261** (1999) 576-581.
- [25] E. M. Saitovitch, D. R. Sánchez, M. B. Fontes, and S. N. Medeiros, *Hyperfine Interactions* **126**, (2000) 263-268.
- [26] D. R. Sánchez, E. M. Baggio-Saitovitch, J. C. Trochez, and H. Micklitz, *Proc. International Conference on Magnetism 2000, Recife, Brazil. August 6-11, 2000. A ser publicado en el Journal of Magnetism and Magnetic Materials - JMMM* (2000).
- [27] K. Maki en "*Superconductivity*" vol. 2, edit. by R. D. Parks (M. Dekker, New York, 1969).
- [28] A. Abrikosov, L. P. and Gorkov, *Sov. Phys. JETP* **12** (1961) 1243-1253.
- [29] K. Cho, P.C. Canfield, and D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **52**(1995) R3844-R3847.
- [30] P. C. Canfield, B. K. Cho, and K. W. Dennis, *Physica B* **215** (1995) 337-343.
- [31] B. K. Cho, P. C. Canfield, and D. C. Johnston, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 163-166.
- [32] C. C. Lai, M. S. Lin, Y. B. You, and H. C. Ku, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 420-423.
- [33] M. El Massalami, S. L. Budko, B. Giordanengo, and E. M. Baggio-Saitovitch, *Physica C* **244** (1995) 41-48.
- [34] D. R. Sánchez, H. Micklitz, and E. M., Baggio-Saitovitch, a ser publicado.
- [35] D. R. Sánchez, S. L. Bud'ko, and E. M. Baggio-Saitovitch, *YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C*: *J. Phys. : Condens. Matter* **12** (2000) 9941-9948.
- [36] Ø. Fischer, *Appl. Phys.* **16** (1978) 1-28.
- [37] J. Freudenberger, S. -L. Drechsler, G. Fuchs, A. Kreyssig, K. Nenkov, S. V. Shulga, K. -H. Müller, L. Schultz, *Physica C* **306** (1998) 1-6.
- [38] R. Movshovich, M. F. Hundley, J. D. Thomson, P.C. Canfield, B. K. Cho, A. V. Chubukov, *Physica C* **227**(1994) 381-386.
- [39] Hyeonjin Doh, Manfred Sigrist, B. K. Cho, and Sung-Ik Lee, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 5350-5353.
- [40] M. El Massalami, S. L. Bud'ko, B. Giordanengo, M. B. Fontes, J. C. Mondragon, E. M. Baggio-Saitovitch, and A. Sulpice, *Phys. Stat. Sol. (b)* **189**, (1995) 489-497.