

TESIS
CARRERA DEL DOCTORADO EN FÍSICA

**Estudio comparativo de inestabilidades
magnéticas en compuestos de cerio**

Pablo Pedrazzini

Dr. Julián G. Sereni
Director

Lic. Pablo Pedrazzini
Doctorando

Instituto Balseiro
Comisión Nacional de Energía Atómica
Universidad Nacional de Cuyo
Mayo del 2003

A Yanina

Resumen

La variedad de nuevos estados y fenómenos físicos descubiertos en compuestos intermetálicos que contienen tierras raras o actínidos ha motivado, durante las últimas cuatro décadas, el estudio sostenido de sus diagramas de fases magnéticas. El interés actual se centra en el estudio de la región del diagrama de fases en la que se desestabiliza el orden magnético en sistemas en base a cerio, yterbio y uranio. En dicha región se han detectado, por ejemplo, superconductividad no convencional y el comportamiento denominado “non-Fermi liquid” (NFL), caracterizado por dependencias anómalas de las propiedades térmicas, magnéticas y de transporte a muy bajas temperaturas.

Un esquema sencillo, el denominado “diagrama de Doniach”, ha guiado la interpretación de la desestabilización del orden magnético de los sistemas antes mencionados. Sin embargo, la mayoría de los sistemas estudiados no pueden ser descritos por dicho esquema, lo que ha motivado el desarrollo de una *clasificación fenomenológica* de los diagramas de fases que ha sido aplicada fundamentalmente a compuestos en base a cerio. Dicha clasificación define tres tipos de diagramas de fase que pueden distinguirse a través de la forma en que el orden magnético es suprimido al variar un parámetro de control (por ejemplo, concentración o presión), acercándose a su valor crítico.

Dentro de este contexto, presentamos el estudio de la supresión del orden antiferromagnético de los compuestos intermetálicos CeIn_3 , CeRh_2Si_2 y CePd_2Al_3 cuando se alean los ligantes del Ce. Los sistemas resultantes, $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$, $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$ y $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$, presentan diferentes estructuras cristalinas y los efectos producidos por la aleación son distintos en cada uno de los casos. Sus diagramas de fases magnéticas son analizados y comparados con la clasificación fenomenológica antes mencionada, por lo que se investiga en más detalle la región en la que se produce la inestabilidad magnética, en las cercanías de las respectivas concentraciones críticas. A partir de nuestros resultados y de lo reportado en la literatura, discutimos la mencionada clasificación fenomenológica.

Los principales resultados de este trabajo están asociados al diagrama de fases complejo del sistema cúbico $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$, en el que la temperatura de orden antiferromagnético (AF), $T_N(x)$, puede ser detectada en más de un orden y medio de magnitud en temperatura. Alrededor de la concentración crítica $x_c \approx 0,65$ en que $T_N \rightarrow 0$ se observa comportamiento del tipo NFL. En el caso del sistema $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$, la relevancia de este estudio se basa en la comparación con el sistema isoestructural $\text{Ce}(\text{Pd}_z\text{Rh}_{1-z})_2\text{Si}_2$, que permite descartar un rol fundamental

de la anisotropía en la supresión del orden magnético AF del compuesto CeRh_2Si_2 (anómalo, pues $T_N = 36\text{ K}$). Finalmente, el estudio del $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$ revela un diagrama de fases complejo que puede estar asociado al desorden producido al alear, y en el que también se observa comportamiento del tipo NFL. El estudio conjunto de los sistemas mencionados permite postular escenarios en los que variables adicionales, que no son tenidas en cuenta por el esquema de Doniach, conducen a los distintos comportamientos observados.

Abstract

The variety of new phases and physical phenomena discovered in intermetallic compounds containing Rare Earths or Actinides has motivated, during the last four decades, the sustained study of their magnetic phase diagrams. The current interest is focused on the investigation of the region of the phase diagram where the magnetic order of Cerium, Ytterbium and Uranium based systems is destabilized. In this region different behaviours have been detected, such as nonconventional superconductivity and the anomalous dependencies of the thermal, magnetic and transport properties at very low temperatures, associated to “*non-Fermi liquid*” behaviour.

A simple model, the “Doniach diagram”, has guided the interpretation of the destabilization of the magnetic order in the previously mentioned systems. However, most of the systems that have been studied so far cannot be described within this model. This fact has motivated the development of a *phenomenological classification* of phase diagrams that has been mostly applied to cerium based compounds. This classification defines three types of phase diagrams, that can be distinguished by the way in which the magnetic transition is suppressed when a control parameter (such as doping or pressure) is driven towards its critical value.

Within this scenario, we study the suppression of the antiferromagnetic order of the intermetallic compounds CeIn_3 , CeRh_2Si_2 and CePd_2Al_3 as a function of Ce-ligand alloying. The resulting systems, $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$, $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$ and $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$, present different crystalline structures and the effects produced by the alloying process are different in each case. We analyse the resulting magnetic phase diagrams, and compare them with the above mentioned phenomenological classification. With such a purpose, we study in detail the region in which the magnetic instability takes place, in the proximity of the respective critical concentrations. Taking into account both our results and those reported in the literature, we discuss the already mentioned classification.

The most relevant results of this work are related to the complex phase diagram observed in the cubic system $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$. In this system, the antiferromagnetic ordering temperature, $T_N(x)$, can be traced down to $T = 0$ in more than one decade. In the proximity of the critical concentration where $T_N \rightarrow 0$, $x_c \approx 0.65$, NFL behaviour is observed. The relevance of studying the $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$ system is based on the comparison with the isostructural $\text{Ce}(\text{Pd}_z\text{Rh}_{1-z})_2\text{Si}_2$, that discards a mayor role of anisotropy in the suppression of the AF magnetic order of CeRh_2Si_2 (anomalous, since $T_N = 36$ K). Measurements performed in the $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$ system reveal a complex phase diagram that may be related to the alloying-induced disorder. In this

system NFL behaviour is also observed. The combined study of these three systems allow us to postulate that other variables, that are not taken into account by Doniach diagram, should be considered in order to describe the details of the different phase diagrams.

Índice general

Resumen	I
Abstract	III
Lista de símbolos y abreviaturas más empleados	IX
1. Introducción	1
1.1. El cerio, sus compuestos y aleaciones	1
1.2. Modelos para impurezas	3
1.2.1. El modelo de Anderson	4
1.2.2. El efecto Kondo	5
1.2.3. Los efectos del Campo Cristalino	7
1.3. Modelos para redes periódicas	8
1.3.1. El orden magnético	9
1.3.2. Los líquidos de Fermi	10
1.3.3. El diagrama de Doniach	12
1.3.4. Los “ <i>non-Fermi liquids</i> ”	13
1.4. Clasificación fenomenológica de los diagramas de fases magnéticas de sistemas en base a Ce	14
1.5. Plan de tesis	16
2. Técnicas experimentales	21
2.1. Medición del calor específico	21
2.1.1. La técnica de medición <i>semiadiabática</i>	21
2.1.2. Descripción del instrumental empleado	23
2.1.3. El proceso de medición	24
2.2. Medición de la resistividad eléctrica	25
2.2.1. Preparación de las muestras para la medición	26
2.2.2. Instrumental empleado	27
2.3. Mediciones de susceptibilidad y magnetización	28
2.3.1. Mediciones con el magnetómetro MPMS	28
2.3.2. Susceptibilidad alterna	29
2.4. Preparación y caracterización de las muestras	31

3. El sistema cúbico $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$	35
3.1. Resultados	37
3.1.1. Preparación y caracterización de las muestras	37
3.1.2. Susceptibilidad magnética	38
3.1.3. Calor específico	41
3.1.4. Resistividad eléctrica	44
3.1.5. Evidencia de un comportamiento tipo NFL en el $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$: mediciones a muy bajas temperaturas	46
3.2. Discusión	48
3.2.1. Evolución de $T_K(x)$: cálculo de la entropía	49
3.2.2. Las transiciones magnéticas en T_N y T_I	51
3.2.3. Diagrama de fases magnéticas del $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ para $x \leq 1$: ejemplo de sistema Tipo I	55
3.2.4. Comportamiento del $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ para $x > 1$	57
3.3. Resumen y Conclusiones	59
4. El sistema tetragonal $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$	65
4.1. Resultados	69
4.1.1. Preparación y caracterización de las muestras	69
4.1.2. Susceptibilidad magnética	71
4.1.3. Calor específico	73
4.1.4. Resistividad eléctrica	76
4.2. Discusión	77
4.2.1. Evolución de la entropía electrónica	78
4.2.2. La anomalía en T_a	80
4.2.3. Comportamiento tipo II del $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$	80
4.3. Resumen y Conclusiones	83
5. El sistema hexagonal $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$	87
5.1. Resultados	89
5.1.1. Preparación y caracterización de las muestras	89
5.1.2. Susceptibilidad magnética	89
5.1.3. Calor específico	92
5.1.4. Resistividad eléctrica	94
5.2. Discusión	96
5.2.1. Efecto del campo cristalino	96
5.2.2. Entropía electrónica	99
5.2.3. ¿ Es el $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$ un sistema tipo III ?	101
5.3. Resumen y Conclusiones	103
6. Discusión general y Conclusiones	107
6.1. Los diagramas de fases de los sistemas estudiados	108
6.1.1. Comparación de los respectivos diagramas de fases magnéticas	110
6.1.2. Extensión a otros diagramas de fases	111
6.2. Conclusiones	113

ÍNDICE GENERAL	VII
Agradecimientos	I
Trabajos Publicados	III

Lista de abreviaturas y símbolos más empleados

a :	parámetro de red
A :	coeficiente de la resistividad eléctrica
A_1, A_2 :	amplitudes de la relajación exponencial de temperatura
AF:	antiferromagnetismo, antiferromagnético
B_n^m :	parámetros de campo cristalino
c :	parámetro de red
C :	constante de Curie
CC:	campo cristalino
C_{eff} :	constante efectiva de Curie
C_{el} :	contribución electrónica al calor específico
C_{imp} :	calor específico del modelo de “impureza de Kondo”
C_{mag} :	contribución magnética al calor específico
C_P :	calor específico a presión constante
C_{red} :	contribución de fonones al calor específico
CW:	Curie-Weiss
DFM:	diagrama de fases magnéticas
E_F :	energía del nivel de Fermi
EF:	estado fundamental
F:	ferromagnetismo
g_J :	factor giromagnético de Landé
G :	energía libre de Gibbs
H :	campo magnético aplicado
H_c :	campo crítico
\mathcal{J} :	constante de intercambio del Hamiltoniano de Kondo
\mathcal{J}' :	intercambio AF
J :	momento angular total
$\mathcal{J}_{\text{RKKY}}$:	intercambio “RKKY” mediado por la banda de conducción
k_B :	constante de Boltzmann
L :	momento angular
LF:	líquido de Fermi
M :	magnetización de la muestra
m_{Ce} :	magnitud del momento magnético ordenado

M_J :	proyección del momento angular total J
n :	ocupación del orbital $4f$ en las distintas TR; exponente de $\rho(T)$
N, N_0 :	densidad de estados
n.a.:	número atómico
n_f :	ocupación del estado $4f$ en el cerio
NFL:	“non-Fermi liquid”
NMR:	resonancia magnética nuclear
NQR:	resonancia cuadrupolar nuclear
O_n^m :	operadores de Stevens
OM:	orden magnético
P :	presión hidrostática
PID:	controlador <i>proporcional-integrador-derivador</i>
R:	constante de los gases
R :	resistencia eléctrica
R_W :	relación de Wilson
S :	entropía, espín total
S_{el} :	entropía electrónica
S_{ref} :	función de referencia de la entropía electrónica
t :	tiempo, temperatura reducida
T:	metal de transición o noble
T :	temperatura
T_a :	temperatura de la anomalía magnética
T_B :	temperatura del baño térmico
T_C :	temperatura de Curie (orden F)
T_{coh} :	temperatura de coherencia
T_{fs} :	temperatura de fluctuación de espín
T_K :	temperatura de Kondo
T_N :	temperatura de Néel (orden AF)
T_{OM} :	temperatura de orden magnético
T_{SC} :	temperatura crítica superconductora
T_{Δ} :	temperatura del máximo de la anomalía de Schottky
TPO:	transición de primer orden
TR:	tierras raras
U :	repulsión Coulombiana intrasitio
V :	energía de mezcla entre estados localizados y de la banda; volumen de la celda unidad; voltaje
W :	potencia aplicada
x, y, z :	concentración de aleante
x^*, x_{VI} :	concentraciones características
x_c :	concentración crítica a la cual desaparece el magnetismo
X:	símbolo de los metales p
XPS:	“X-ray Photoelectron Spectroscopy”

β, β_i	: coeficientes de la contribución de fonones a $C_P(T)$
γ	: coeficiente de Sommerfeld
Γ	: ancho de la resonancia alrededor del nivel de impureza
Γ_i	: autofunciones de campo cristalino
δ	: parámetro de control
δ_0	: valor del parámetro al cual ocurre el máximo de $T_{OM}(\delta)$
δ_{AF}	: coeficiente del término T^3 del calor específico de magnones
δ_c	: parámetro crítico
δ_{mag}	: coeficiente de $C_{mag}(T)$ a bajas temperaturas
$\Delta_{CC}, \Delta_1, \Delta_2$: separación (“splitting”) entre niveles de campo cristalino
Δ_{mag}	: “gap” en el calor específico magnético
Δ_{SO}	: separación debida al acoplamiento espín-órbita
ΔQ	: cantidad de calor aplicada
ΔS_{el}^T	: variación de entropía electrónica a la temperatura T
Δt	: duración de un pulso de calor
ΔT	: salto de temperatura al aplicar un pulso de calor
ϵ_f	: energía del nivel $4f$
λ	: parámetro de campo molecular
μ	: mometo magnético asociado al multiplete fundamental
μ_B	: magnetón de Bohr
μ_{eff}	: mometo magnético efectivo
ν, ν_i	: degeneración
χ	: susceptibilidad magnética
χ_0	: susceptibilidad magnética a $T = 0$; susceptibilidad de Pauli
χ_{ac}, χ', χ''	: susceptibilidad magnética alterna y sus componentes
χ_{CC}	: dependencia de la susceptibilidad magnética debido a CC
ρ	: resistividad eléctrica
ρ_0	: resistividad eléctrica residual
σ	: proyección de espín
τ_1, τ_2	: tiempos de la relajación exponencial de la temperatura
Θ_{CW}	: temperatura de Curie-Weiss
Θ_D	: temperatura de Debye

Capítulo 1

Introducción

El reto de la física del estado sólido durante el pasado siglo XX, y una de sus metas en la actualidad, ha sido la “búsqueda de nuevos estados de la materia”. Sin dejar de reconocer la motivación que representa la comprensión de los principios físicos básicos, hay que destacar la importancia que adquiere la utilización de estas innovaciones en la vida cotidiana. Ejemplos conocidos son el descubrimiento (invención) de novedosos materiales magnéticos, la superconductividad y/o el importante desarrollo de los semiconductores y sus aplicaciones a la electrónica.

En particular, el estudio de los sistemas electrónicos fuertemente correlacionados permite identificar de manera sostenida nuevos fenómenos. Los sistemas que contienen tierras raras o actínidos son particularmente fecundos en este sentido, en especial los sistemas intermetálicos en base a cerio, yterbio o uranio. En ellos se han encontrado verdaderas demostraciones de “nuevos estados de la materia”, cuya aparición está íntimamente relacionada con la competencia entre distintas escalas de energías. Entre los ejemplos se pueden mencionar el descubrimiento de los *fermiones pesados* (CeAl_3), *superconductores no convencionales* (CeCu_2Si_2), *aislantes de Kondo* ($\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$), compuestos de *valencia intermedia* (CePd_3), *antiferromagnetos* con temperaturas de orden anómalas (CeRh_2Si_2) y los “*non-Fermi liquids*” (CeNi_2Ge_2). Todos estos nuevos estados surgen de la particular interacción entre los niveles *deslocalizados* que forman la banda de conducción del metal con niveles *localizados* responsables del magnetismo. Estos ejemplos se repiten en compuestos de Yb y U, constituyendo una lista de novedosas fenomenologías en constante crecimiento.

En los próximos apartados se exponen algunos de los conceptos que se interpretan como fundamentos de este trabajo. Se aborda de manera general la descripción de las propiedades de los compuestos y aleaciones, remarcando el papel del Ce.

1.1. El cerio, sus compuestos y aleaciones

Son pocos los elementos de la tabla periódica cuyos compuestos y aleaciones permiten estudiar la variedad de fenómenos observados en presencia de Ce. Esto se debe a la particular configuración electrónica de este elemento, la cual puede ser modificada mediante pequeñas alteraciones del entorno. El estado fundamental de un compuesto metálico en base a Ce puede cambiarse mediante la sustitución de

sus aleantes, la aplicación de presión o campo magnético, y otros, lo cual produce el cambio de una configuración magnética a una no magnética, según veremos en los distintos capítulos de esta tesis. La competencia con otras escalas de energías sitúan a los compuestos de Ce en la frontera entre el *magnetismo localizado* y su desaparición, pasando en algunos casos por un magnetismo de naturaleza *itinerante*. El pasaje entre uno y otro tipo de magnetismo es un tema aún no resuelto de la física del estado sólido. Comenzaremos por describir al ión de Ce y lo que ocurre al situarlo en una matriz metálica.

El cerio pertenece al grupo de elementos denominados “tierras raras” (TR). Esta serie comprende a los elementos de la tabla periódica cuya configuración electrónica puede ser escrita de la forma $[\text{Xe}]4f^n5d^16s^2$, con n entre 0 y 14.¹ Los electrones $4f$ se encuentran localizados dentro de las capas cerradas (el carozo de Xe: $[\text{Xe}]$), por lo cual su participación en el enlace químico suele ser despreciable. Resulta así que las TR son en general trivalentes con propiedades químicas muy similares.^[1] Vale la pena mencionar que debido a la mayor estabilidad relativa de las capas llenas y semillenas, algunos de los elementos de esta serie también se combinan con valencia +2 y +4, por ejemplo el Eu^{2+} e Yb^{2+} , y el Ce^{+4} .^[1] La proximidad en energía de dos configuraciones de valencia conduce al fenómeno conocido como *valencia intermedia* que luego discutiremos en relación al Ce.^[2]

Al combinarse para formar un compuesto intermetálico la configuración del Ce es $[\text{Xe}]4f^1(5d6s)^3$. Esta notación resalta que los electrones exteriores $5d$ y $6s$ se deslocalizan pasando a formar parte de las bandas de conducción del metal, mientras que el electrón $4f$ conserva, en principio, el carácter que tiene en el ión libre. En esta situación el estado fundamental dado por las reglas de Hund es $^2F_{5/2}$, al que corresponde un momento angular total $J = \frac{5}{2}$.^[3] El fuerte acoplamiento espín-órbita hace que el multiplete excitado $J = \frac{7}{2}$ se encuentre a $\Delta_{\text{SO}} \approx 3000$ K, es decir, completamente despoblado a temperatura ambiente.^[1] La degeneración del multiplete fundamental, relevante en las propiedades termodinámicas por debajo de temperatura ambiente, es $\nu = 2J + 1 = 6$.

Un esquema similar al descrito en el caso del Ce puede ser aplicado al resto de las TR (resultando, por supuesto, en distintos valores de J y ν). Sin embargo, el Ce es distinto al resto de las TR como consecuencia de ser el *primero* de la serie y con un sólo electrón en el nivel $4f$.² Como regla general, la energía de un nivel disminuye a la vez que la distribución espacial de la función de onda correspondiente se reduce al aumentar el número atómico (n.a.). En el lantano (n.a.=57) la configuración electrónica es $[\text{Xe}]4f^0(5d6s)^3$, es decir el nivel $4f$ tiene energía *cercana pero superior* al de los niveles $5d$ y $6s$. Al introducir el cerio (n.a.=58) en una matriz metálica, el nivel $4f$ se ubica a una energía *comparable e inferior* al nivel de Fermi E_{F} , participando los orbitales $5d$ y $6s$ de la formación de las bandas de conducción. Se suele

¹Estrictamente el La ($n = 0$) no pertenece a las TR por carecer de electrones $4f$, siendo la denominación correcta para estos 15 elementos *lantánidos*. En esta descripción se obviará este detalle.

²El Yb, ubicado en el otro extremo de la serie de TR, $n = 13$, es en algún sentido similar al Ce. Aunque su configuración más usual es Yb^{2+} , no magnético, la aplicación de presión o la aleación lo pueden llevar a un estado magnético. Se observan características comunes al Ce que suelen interpretarse empleando la “simetría electrón-hueco”.

considerar que en un compuesto magnético $E_F - \epsilon_f \approx 2 \text{ eV}$, donde ϵ_f es la energía del nivel $4f$ ocupado en el sólido.[4] En esta situación, la mezcla (hibridización) del estado $4f$ con los estados de la banda se transforma en un parámetro crítico que puede llevar a efectos completamente distintos, como son la desmagnetización total del ión (en el caso de mezcla “fuerte”) o, en el caso de compuestos, al desarrollo de un estado con orden magnético de largo alcance a bajas temperaturas. En esta situación, la mezcla “débil” conduce a una interacción efectiva entre los iones magnéticos mediada por los electrones de conducción.

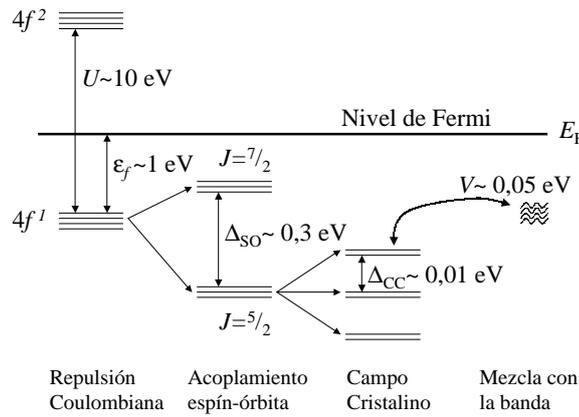


Figura 1.1: Esquema de las energías en juego al introducir un ión de Ce en una matriz metálica y el correspondiente desdoblamiento de niveles.[4, 5]

En lo que sigue del capítulo introductorio se discutirán algunos modelos que permiten comprender la fenomenología básica de compuestos y aleaciones en base Ce. A pesar de que en los metales a estudiar el Ce ocupa una distribución periódica en la red, para describir muchos de los fenómenos observados se puede conservar la imagen de “impureza” del Ce. Ésto está justificado por la poca extensión espacial del orbital $4f$, interno al carozo iónico.

1.2. Modelos para impurezas

Los estudios realizados en sistemas de impurezas en matrices metálicas fueron los que llevaron a identificar las ideas básicas aplicadas a los compuestos intermetálicos de Ce. Estos estudios fueron realizados fundamentalmente en la década del 50 y del 60 en sistemas de impurezas de metales $3d$, y luego extendidos a impurezas de TR en Y o La. Las preguntas básicas se relacionaban con los mecanismos necesarios para la formación de *momentos magnéticos localizados estables* en las impurezas, su magnitud, y consecuencias sobre las propiedades físicas. En la interpretación de los datos experimentales se empleaba una descripción del ión magnético tomada de los compuestos aislantes y se consideraba su efecto sobre los electrones de conducción.[6] En las palabras de P. W. Anderson, los modelos empleados “...essentially postulated

a local atomic spin given by God and called S , connected to the free electrons by an empirical exchange integral \mathcal{J} ; precisely what we now call the ‘Kondo Hamiltonian’...”, ver la referencia [7]. El Hamiltoniano de Anderson, que describiremos a continuación, propone una descripción sencilla para la formación de momentos en metales.[7] Luego describiremos el efecto Kondo y los efectos del campo cristalino.

1.2.1. El modelo de Anderson

En general, al introducir un ión magnético en una matriz metálica éste alterará sus propiedades magnéticas. No es el caso de muchos iones de metales de transición o de tierras raras, que dependiendo de la matriz conservan un momento magnético bien definido. El problema de una impureza magnética en un metal puede ser discutido en base a unos pocos ingredientes incluidos en el Hamiltoniano de Anderson:[8]

$$\mathcal{H}_A = \sum_{k\sigma} \epsilon_k n_{k\sigma} + \sum_{\sigma} \epsilon_f n_{f\sigma} + U n_{f\uparrow} n_{f\downarrow} + V \sum_{k\sigma} (c_{k\sigma}^+ f_{\sigma} + f_{\sigma}^+ c_{k\sigma}), \quad (1.1)$$

donde $c_{k\sigma}^+$ ($c_{k\sigma}$) crea (destruye) un electrón en la banda de conducción con momento k y espín σ , f_{σ}^+ (f_{σ}) es el operador de creación (destrucción) en el sitio de la impureza, $n_{k\sigma} \equiv c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma}$ y $n_{f\sigma} \equiv f_{\sigma}^+ f_{k\sigma}$ son los operadores de número, y ϵ_k , ϵ_f , V y U son las energías de un electrón con impulso k , la energía para ocupar el sitio de la impureza, de mezcla conducción-impureza y repulsión Coulombiana “intrasitio”, respectivamente. Los distintos términos representan (desde la izquierda): la dispersión de los electrones de conducción de la matriz, la energía del sitio f , la repulsión Coulombiana entre dos electrones en el sitio f , y por último el término de mezcla entre la banda y el orbital del ión.³

Para distintos valores de los parámetros, \mathcal{H}_A describe variados estados de la impureza. Hay casos que no son de mayor interés en este contexto, como $V = 0$ (banda y sitio f desacoplados) o $\epsilon_f \gg E_F$ (sitio f despoblado). El primer caso de interés es considerar $U = 0, V \neq 0$. En este caso, la mezcla de los estados de la banda con el nivel de la impureza provoca una resonancia en la energía ϵ_f . El ancho de dicha resonancia, Γ , está relacionado con la densidad de estados de la banda de conducción, N_0 , que suponemos constante: $\Gamma = \pi V^2 N_0$. Esta única resonancia corresponde a un *estado ligado virtual* (VBS), estudiado por Friedel y Blandin,[6] que estará ocupado si $\epsilon_f \lesssim E_F$.

Anderson identificó la repulsión Coulombiana en el sitio de la impureza como el ingrediente esencial para la aparición de un momento magnético permanente en el ión. Si se considera $\epsilon_f < E_F$, existe un valor crítico de la repulsión Coulombiana $U > U_c \propto \Gamma \propto V^2 N_0$ por sobre el cual la resonancia se produce para dos valores distintos de energía, una correspondiente a cada proyección de espín. Si $\epsilon_f + U > E_F$, sólo una de ellas se encuentra centrada por debajo de E_F , lo que implica un

³Aunque \mathcal{H}_A fue planteado para tratar impurezas d , podemos considerar que la impureza tiene un único orbital f , dejando de lado la degeneración del orbital. Anderson trató el caso de dos niveles d degenerados, en el hay que tener en cuenta un término de intercambio entre orbitales. El resultado de Anderson muestra que el intercambio favorece la aparición de momento local.[8]

momento local. Este resultado explica lo encontrado experimentalmente (es decir, la observación de un momento magnético en determinadas impurezas en matrices metálicas particulares), reflejo de distintas densidades electrónicas (y por ende de Γ) en la matriz. Este modelo permite describir la formación de momentos magnéticos de magnitud arbitraria, no sólo semienteros. En el caso del Ce se puede estimar $U \approx 10$ eV y $V \approx 0,05$ eV,[5] valores que justifican el estado magnético de impurezas de Ce en algunas matrices metálicas.

El Hamiltoniano de Anderson brinda el marco para discutir una variedad de efectos correspondientes a distintos valores relativos de los parámetros. Discutiremos a continuación el caso de hibridización V pequeña (respecto a $E_F - \epsilon_f$) que conduce al efecto Kondo. Cuando V se hace mayor se produce el fenómeno conocido como valencia intermedia que discutiremos en la sección 1.3.2.

1.2.2. El efecto Kondo

Lo que hoy llamamos *efecto Kondo* en sistemas de impurezas se manifiesta como un mínimo en la resistividad eléctrica a bajas temperaturas. Este efecto fue observado por primera vez alrededor de 1930 en las mediciones de resistividad del Au,⁴ y fue considerado sorprendente por esperarse una dependencia monótona de $\rho(T)$ (ver por ejemplo la referencia [6]). El problema fue intensamente estudiado en la década del 50 en sistemas de impurezas diluidas como CuFe o AuFe, y pudo asociarse el mínimo en $\rho(T)$ con la presencia de momentos magnéticos en las impurezas, confirmado por una dependencia del tipo Curie-Weiss en la susceptibilidad magnética. Recién en el año 1964 el trabajo de J. Kondo pudo explicar la aparición del mínimo en $\rho(T)$. [9] Kondo propuso una interacción entre el espín de la impureza, \mathbf{S} , y el de los electrones de conducción, \mathbf{s} , de la forma (el llamado “Hamiltoniano s-d”):

$$\mathcal{H}_K = -\mathcal{J}\mathbf{S} \cdot \mathbf{s}. \quad (1.2)$$

Con este Hamiltoniano calculó la resistividad a *tercer orden* en la constante de intercambio \mathcal{J} . [10] En el caso $\mathcal{J} < 0$, es decir, si hay un acomplamiento antiferromagnético entre los espines \mathbf{S} y \mathbf{s} , este cálculo resulta en un término logarítmico que crece hacia bajas temperaturas y que, junto a la contribución de fonones ($\rho(T) \propto T^5$), produce el mínimo observado. Es decir, $\rho(T) = \alpha T^5 + c_{\text{imp}}(\rho_0 - \rho_1 \log T)$, donde c_{imp} es la concentración de impurezas magnéticas. [9]

La interacción propuesta por Kondo cambia radicalmente el estado de la impureza magnética al variar la temperatura. A altas temperaturas la impureza se comporta como un espín libre, mientras que a muy bajas temperaturas se establece un estado “casiligado” en el que los electrones de conducción tienden a apantallar el momento magnético (la imagen empleada es la de una “nube” de electrones de conducción, de espín opuesto al de la impureza, que la rodean). El parámetro que caracteriza el cambio de régimen es la *temperatura de Kondo*:

$$T_K \sim T_F \exp\left(-\frac{1}{|\mathcal{J}|N(E_F)}\right), \quad (1.3)$$

⁴El efecto Kondo observado en Au se debe a impurezas diluidas.

donde $T_F = E_F/k_B$ es la temperatura de Fermi y $N(E_F)$ es la densidad de estados en el nivel de Fermi.[10] Experimentalmente, se espera observar en la susceptibilidad magnética $\chi(T)$ un comportamiento tipo Curie-Weiss a $T \gg T_K$, $\chi(T) \propto 1/(T + \Theta_{CW})$,⁵ y una saturación de $\chi(T)$ a $T \ll T_K$ debido al apantallamiento del momento magnético.

El Hamiltoniano \mathcal{H}_K propuesto por Kondo para este problema puede ser relacionado con \mathcal{H}_A (ecuación 1.1) de la sección 1.2.1. Schrieffer y Wolff partieron de \mathcal{H}_A para un único orbital d ($4f$) y demostraron que en límite $\Gamma \ll |\epsilon_f|, \epsilon_f + U$ ambos Hamiltonianos son equivalentes.⁶ La constante de intercambio \mathcal{J} queda expresada en término de los parámetros del Hamiltoniano de Anderson como:[13]

$$\mathcal{J} = 2V^2 \frac{U}{\epsilon_f(\epsilon_f + U)} \approx \frac{2V^2}{\epsilon_f} < 0. \quad (1.4)$$

Es importante hacer notar que la aproximación $\mathcal{J} \approx \frac{2V^2}{\epsilon_f}$ es válida cuando $U \gg |\epsilon_f|$. En este contexto se relaciona el efecto Kondo a la aparición de una resonancia en la densidad de estados electrónicos en el nivel de Fermi. Esta resonancia, conocida como “resonancia de Abrikosov-Suhl”, o “resonancia de Kondo”, tiene un ancho extremadamente angosto, del orden de $k_B T_K \ll \Gamma$, y una altura del orden de Γ^{-1} . [14]

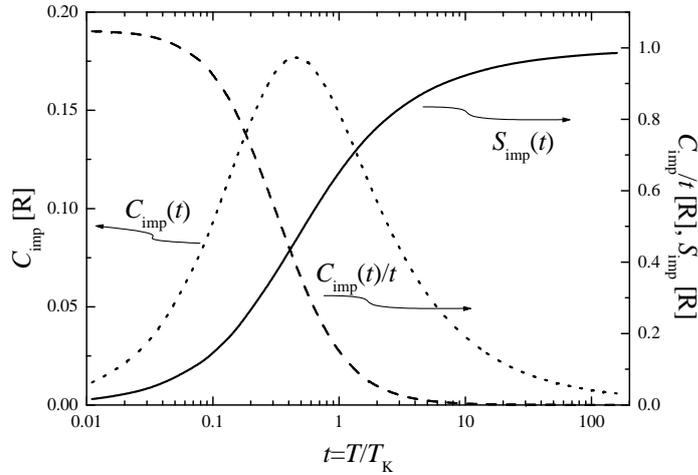


Figura 1.2: Calor específico C_{imp} y entropía S_{imp} del cálculo llevado a cabo por Desgranges y Schotte para el modelo de impureza de Kondo.[15] Notar la escala logarítmica en la temperatura reducida $t = T/T_K$. $R = 8,3145 \text{ J/mol K}$ es la constante de los gases.

La resistividad calculada por Kondo presenta una divergencia cuando $T \rightarrow 0$. Esto es debido a que la teoría de perturbaciones empleada pierde validez para

⁵El valor de Θ_{CW} es en este caso proporcional a la temperatura de Kondo, $\Theta_{CW} \propto T_K$, con un factor de proporcionalidad próximo a la unidad.[11]

⁶Coqblin y Schrieffer generalizaron esta transformación, incluyendo el caso del Ce con momento $J = \frac{5}{2}$. [12] La degeneración $\nu = 6$ resulta en un aumento de la temperatura de Kondo respecto al caso no degenerado.

$T < T_K$. [10] En años sucesivos distintos autores encararon la resolución del problema de Kondo en todo el rango de temperaturas (ver por ejemplo las referencias [11] y [14]). Los resultados obtenidos muestran que T_K es la única escala de temperaturas en este problema. Sólo mencionaremos aquí los resultados obtenidos por Desgranges y Schotte para el calor específico del modelo de impureza de Kondo, [15] que aplicaremos reiteradas veces en este trabajo. El cálculo resulta en las curvas de calor específico $C_{\text{imp}}(t)$ y $C_{\text{imp}}(t)/t$, y de la entropía $S_{\text{imp}}(t)$ presentadas en la figura 1.2 como función de la temperatura reducida $t \equiv T/T_K$.⁷ En el análisis de los datos de calor específico emplearemos también el valor $\gamma \equiv C_{\text{imp}}/T|_{T \rightarrow 0}$ dado por $\gamma = \frac{\pi R}{3T_K}$.

1.2.3. Los efectos del Campo Cristalino

Como ya mencionamos, el ión de Ce^{3+} tiene un electrón en su orbital $4f$. En esta configuración electrónica el estado fundamental dado por las reglas de Hund es $^2F_{5/2}$, es decir: el espín es $S = \frac{1}{2}$, el momento angular es $L = 3$, y el momento angular total es $J = |L - S| = \frac{5}{2}$, con un factor de Landé $g_J = \frac{6}{7}$. [3] El multiplete está formado por seis estados degenerados en energía, correspondientes a las proyecciones $M_J = \frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \dots, -\frac{5}{2}$. Al introducir el ión en el sólido, el campo electrostático debido a los iones vecinos “rompe” la degeneración. En el caso en que la simetría en el sitio del Ce sea cúbica, el sextuplete fundamental se desdobla en un doblete y un cuadruplete, mientras que en cualquier caso de menor simetría se desdobla en tres dobletes de Kramers.⁸ La existencia y configuración de estos niveles resultan fundamentales para determinar distintas propiedades termodinámicas y de transporte, entre otras.

Diversas técnicas [17] pueden ser empleadas para medir los efectos del *campo eléctrico cristalino*, o simplemente campo cristalino (CC). A pesar de que éste no es el objetivo de la presente tesis, es fundamental en la interpretación de los resultados conocer los efectos del CC en las propiedades medidas. Presentamos a continuación un esquema que permite comprender estos efectos en compuestos de Ce.

La fuerte interacción espín-órbita que caracteriza a las TR permite tratar al campo cristalino como una perturbación sobre el ión libre. En el caso del Ce, la separación entre el sextuplete fundamental y el octuplete $J = \frac{7}{2}$ es $\Delta_{\text{SO}} \approx 3000 \text{ K}$, [4] mientras que los niveles de campo cristalino están separados $\Delta_{\text{CC}} \approx 100 \text{ K}$. En forma aproximada, se puede emplear el modelo de *cargas puntuales*, que considera a los iones vecinos como cargas puntuales y al estado $4f$ muy localizado en el sitio del átomo de Ce, mientras que desprecia cualquier efecto de apantallamiento debido a los electrones de conducción. [18] El Hamiltoniano a tratar es:

$$\mathcal{H}_{\text{CC}} = - \int \rho_{4f}(\mathbf{r}) V_{\text{CC}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = - \frac{1}{4\pi} \int \int \frac{\rho_{4f}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{R})}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} d\mathbf{R} d\mathbf{r}, \quad (1.5)$$

donde $\rho(\mathbf{R})$ es la densidad de carga de los iones vecinos y puede ser reemplazada en el modelo de cargas puntuales por $\rho(\mathbf{R}) = \sum_j \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_j)$. Siguiendo los pasos de la referencia [18] se puede reescribir este Hamiltoniano como una suma de los llamados

⁷Se emplea como unidad la constante de los gases $R = 8,3145 \text{ J/mol K}$.

⁸El teorema de Kramers indica que si el momento angular J es semientero un campo eléctrico de cualquier simetría no es capaz de desdoblar dobletes. [16]

operadores de Stevens O_n^m :

$$\mathcal{H}_{CC} = \sum_{n_f=2}^6 \sum_{m=0}^n B_n^m O_n^m. \quad (1.6)$$

Los coeficientes B_n^m son los parámetros de campo cristalino, que pueden ser empleados como parámetros de ajuste de distintas mediciones. En el caso del Ce, $B_6^m \propto \gamma_J = 0$.^[17] Además, la simetría particular en el sitio del Ce hace que sólo algunos de los términos de (1.6) deban considerarse. Si el Ce se ubica en un sitio con simetría cúbica $\mathcal{H}_{\text{cúbico}} = B_4^0(O_4^0 + 5O_4^4)$;^[17] en simetría hexagonal $\mathcal{H}_{\text{hexa}} = B_2^0O_2^0 + B_4^0O_4^0$;^[19] y en simetría tetragonal $\mathcal{H}_{\text{tetra}} = B_2^0O_2^0 + B_4^0O_4^0$.^[20] En el caso cúbico (el más sencillo de tratar) es fácil comprobar que el Hamiltoniano $\mathcal{H}_{\text{cúbico}} = B_4^0(O_4^0 + 5O_4^4)$ separa a los estados $|J M_J\rangle$ en un doblete Γ_7 formado por los estados $|\pm 5/2\rangle - |\mp 3/2\rangle$ y un cuádruplete Γ_8 compuesto por los estados $|\pm 1/2\rangle$ y $|\pm 5/2\rangle + |\mp 3/2\rangle$. Las respectivas energías son $E_{CC}(\Gamma_7) = -240B_4^0$ y $E_{CC}(\Gamma_8) = 120B_4^0$ ($\Delta_{CC} = 360B_4^0/k_B$).^[21]

Conociendo las autofunciones y autovalores del Hamiltoniano de CC se pueden calcular las dependencias de las propiedades térmicas y de transporte y espectroscópicas que se modifican al poblarse los distintos niveles.⁹ Vale mencionar que a muy bajas temperaturas sólo uno de los dobletes de CC está poblado, por lo que la magnitud del momento magnético a medir en un eventual ordenamiento (es decir, $T < T_{OM}$) es sólo una fracción del momento correspondiente al ión libre $\mu = 2,54 \mu_B$.

La generalización de la transformación de Schrieffer y Wolff realizada por Coqblin y Schrieffer para momentos f no tiene en cuenta los efectos de campo cristalino sobre el multiplete fundamental del Ce $J = \frac{5}{2}$. En este caso, la constante de intercambio \mathcal{J} es independiente de la proyección del momento angular total M_J . Cornut y Coqblin^[5] resaltaron que el término de mezcla es energéticamente comparable a la separación de niveles de campo cristalino, y obtuvieron una dependencia de \mathcal{J} con M_J . Aún así, cualquiera sea el estado fundamental, existe efecto Kondo. A partir de estos resultados es posible describir la resistividad eléctrica de compuestos de Ce.^[5] El análisis del calor específico $C(T)$ fue realizado por Desgranges y Rasul en las referencias^[23] y^[24] empleando el mismo formalismo. Valen mencionar las dependencias obtenidas para $C(T)$, que en función del valor Δ_{CC}/T_K puede tener un único máximo ensanchado o dos máximos relacionados con T_K y Δ_{CC} . Además, el coeficiente γ del calor específico depende también de la relación Δ_{CC}/T_K .^[24]

1.3. Modelos para redes periódicas

En el caso de compuestos y aleaciones en base a Ce se observan nuevos fenómenos asociados a la distribución periódica de los iones en la matriz.¹⁰ Pueden surgir

⁹Ver por ejemplo el trabajo de Fulde en la referencia^[17] o publicaciones como la de Takeuchi *et al.* en la que se realiza un completo análisis de las propiedades del CeAgSb₂ vía CC.^[22]

¹⁰Llamaremos “compuestos” a la composición estequiométrica y “aleación” al material formado al reemplazar uno o más de los elementos que acompañan al Ce. Es decir, tanto en compuestos como en aleaciones hay una distribución periódica de los iones de Ce en la matriz. En general, esto no es así pues se suelen estudiar los efectos del reemplazo de Ce por La, Y, etc.

así efectos como el orden magnético de los momentos presentes en la muestra o la coherencia electrónica. Se describen en esta sección algunos de los modelos empleados en relación a sistemas en base a Ce.

1.3.1. El orden magnético

Cuando la mezcla entre el orbital de una impureza con los estados de la banda es pequeña (pero como veremos, no nula) el momento magnético asociado a cada ión de Ce de la red no es apantallado incluso a bajas temperaturas y puede establecerse un estado con orden magnético de largo alcance que involucra a todos los momentos de la red. El orden puede ser ferromagnético (como en el CePd₂Ge₂ [25]), antiferromagnético (como los compuestos que estudiaremos CeIn₃, CeRh₂Si₂ y CePd₂Al₃), presentar estructuras más complejas como ferrimagnetismo, helimagnetismo, etcétera (ver la referencia [26]), o incluso inconmensurado con la red cristalina (como el caso del Ce₇Ni₃ [27]). En el caso de compuestos intermetálicos de Ce la gran mayoría presenta orden antiferromagnético.

Como ya mencionamos, la extensión espacial de los orbitales $4f$ de las TR es muy reducida. El orden magnético (OM) no puede establecerse en estas circunstancias a través de un intercambio directo “intersitio” (o quizás se establecería en algunos compuestos a temperaturas inferiores en órdenes de magnitud a las encontradas experimentalmente). Los electrones de la banda son los encargados de mediar la interacción entre momentos en sitios vecinos: se trata de la interacción RKKY (por Ruderman, Kittel, Kasuya y Yosida). Este mecanismo de interacción entre momentos fue propuesta inicialmente para explicar la interacción entre momentos magnéticos nucleares observada en experimentos espectroscópicos,[28] y luego extendida al caso del momento magnético de iones. La presencia de un ión magnético produce una polarización del espín de los electrones de conducción, acoplados por el intercambio “intrasitio”.¹¹ Esta polarización decae en forma *oscilatoria* con la distancia al ión, y puede producir un acople con un momento vecino de características FM o AF de acuerdo a la distancia entre iones r :

$$\mathcal{J}_{\text{RKKY}}(r) \propto \mathcal{J}^2 N(E_{\text{F}}) \frac{1}{(2k_{\text{F}}r)^3} \left[\cos(2k_{\text{F}}r) - \frac{\text{sen}(2k_{\text{F}}r)}{2k_{\text{F}}r} \right], \quad (1.7)$$

donde k_{F} es el número de onda de Fermi.[29]

El Hamiltoniano de Heisenberg 1.8 describe la interacción entre espines (momentos) vecinos i, j de la red:

$$\mathcal{H}_{\text{H}} = \sum_{\langle i,j \rangle} -\mathcal{J}_{\text{RKKY}}(r_{ij}) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j. \quad (1.8)$$

A bajas temperaturas, el sistema de espines descrito por el Hamiltoniano \mathcal{H}_{H} presenta una transición de fases a la temperatura T_{OM} . Por debajo de dicha temperatura

¹¹Estas oscilaciones en la polarización del espín de los electrones de la banda son similares a las oscilaciones de Friedel observadas en el caso de cargas iónicas. Se deben a que los electrones tienden a apantallar la carga (o momento) pero sus funciones de ondas tienen como longitud de onda mínima $\lambda_{\text{F}} \sim 1/k_{\text{F}}$. La consecuencia es una oscilación residual con número de onda k_{F} . [26]

de transición, $T < T_{\text{OM}}$, se encuentra una fase con orden ferromagnético de largo alcance ($\mathcal{J}_{\text{RKKY}} > 0$) o antiferromagnético ($\mathcal{J}_{\text{RKKY}} < 0$). Se suele resolver este Hamiltoniano empleando la aproximación de campo medio, la cual introduce un campo molecular λ con el cual interactúan todos los momentos de la red.[30] La temperatura de orden magnético resulta en este caso $T_{\text{OM}} \propto \mathcal{J}_{\text{RKKY}} S^2$. Se trata de una transición de fase de segundo orden en la que el calor específico presenta un salto a $T = T_{\text{OM}}$ de magnitud $\Delta C = 3R/2$ para un espín $S = \frac{1}{2}$ y la susceptibilidad tiene un comportamiento del tipo Curie-Weiss (CW) para $T > T_{\text{OM}}$:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \lambda, \quad (1.9)$$

divergiendo a $T = T_C$ en el caso FM ($\lambda < 0$) y a $T \sim -T_N$ en el caso AF ($\lambda > 0$). La constante de CW es en este caso $\Theta_{\text{CW}} = \lambda C$. Los modelos que tienen en cuenta las fluctuaciones del parámetro de orden en las cercanías de la transición predicen distintos valores de T_{OM} y comportamientos de C y χ cerca de la transición, ver las referencias [30] y [31]. En general, emplearemos en nuestro análisis una descripción tipo campo medio.

1.3.2. Los líquidos de Fermi

Uno de los grandes pasos que se dio hacia el entendimiento de los metales fue la propuesta de Pauli en 1927 de adoptar la estadística de Fermi-Dirac para describir a los electrones de conducción.¹² Pauli consideró que los electrones de un metal forman un gas cuyos estados pueden ser identificados por dos números cuánticos: el momento k y el espín σ . Como cada estado puede ser ocupado por un único electrón (el principio de Pauli) el estado fundamental en ausencia de interacciones se “construye” llenando todos los estados con energías entre $E = 0$ y la energía de Fermi $E = E_F$. El “mar de Fermi” así formado tiene una superficie (de Fermi) bien delimitada y las excitaciones de más baja energía consisten en promover un electrón próximo a la superficie hacia arriba de ella. De esta manera, sólo los electrones en un ancho $k_B T$ (o $\mu_B H$ si aplicamos campo magnético) alrededor de E_F pueden participar de las propiedades termodinámicas y de transporte.

La descripción propuesta, basada en “estados de una partícula”, permite comprender las propiedades de los metales a pesar de las fuertes correlaciones entre esos electrones. Landau propuso las ideas que hoy asociamos a “líquidos de Fermi” para explicar esta situación. Postuló que para las excitaciones de menor energía (es decir, las que involucran los estados próximos a E_F) existe una correspondencia entre los estados ocupados por *electrones* en ausencia de interacción con los estados ocupados por *cuasipartículas* (fermiones). Estas nuevas partículas forman un gas no interactuante, cuya masa está renormalizada respecto a la del electrón, y que pueden ser descritas empleando la misma función de distribución $f(E)$ (que describe

¹²Dos de los problemas entonces encontrados tienen que ver con la magnitud del calor específico de bajas temperaturas (muy inferior al valor esperado si se aplica el teorema de equipartición de la energía) y la dependencia de la susceptibilidad magnética (constante en los metales, a diferencia de la dependencia $\chi \sim 1/T$ esperada en la época para momentos magnéticos libres).[32]

la probabilidad de encontrar un estado de fermiones no interactuantes ocupado a $T = 0$).[32]

La descripción de los electrones en un metal como cuasipartículas no interactuantes con masa renormalizada es extremadamente robusta. El ejemplo más claro lo constituyen el comportamiento del tipo *fermiones pesados*, que se observa en compuestos de Ce y de otras tierras raras y actínidos en los que la masa efectiva de estas cuasipartículas m^* puede ser cientos de veces superior a la masa del electrón libre, m_e .¹³ Las mismas pueden incluso participar en la formación de un estado superconductor, como ocurre en el CeCu_2Si_2 . [34]

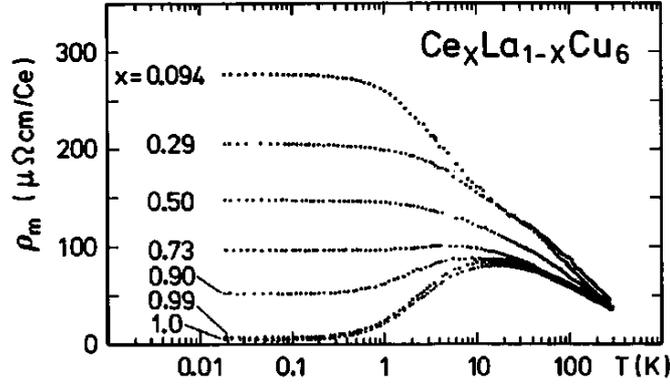


Figura 1.3: Efectos de coherencia en la resistividad eléctrica del $\text{CeCu}_{6-x}\text{La}_x$, [35] ausente en la concentración $x = 0,094$ y plenamente desarrollado en $x = 1$.

En el caso de una impureza de Kondo inmersa en una matriz metálica, la formación del “estado ligado” entre el momento localizado del Ce y un electrón de conducción que lo apantalla implica la formación de un líquido de Fermi. La *temperatura característica* (que en un metal normal es $T_F \equiv E_F/k_B$) es la temperatura de Kondo T_K , por debajo de la cual el momento de la impureza es apantallado. Si ahora consideramos el caso de una red periódica de impurezas, podremos identificar nuevamente una temperatura a la cual se establece el efecto Kondo, T_K . Sin embargo, existe en el caso de la red una segunda temperatura $T_{\text{coh}} < T_K$ a la cual se establece un estado coherente que involucra a todos los sitios y que resulta en la formación de una banda angosta de cuasipartículas extremadamente masivas. Esto puede observarse, por ejemplo, en el calor específico $C(T) \sim \gamma T$ y la susceptibilidad $\chi(T) \sim \chi_0$, ambos mucho mayores a los observados en metales comunes. La resistividad eléctrica, que tiene una dependencia logarítmica a altas temperaturas, presenta una disminución hacia bajas temperaturas de la forma $\rho \sim AT^2$, pasando por un máximo que permite definir una temperatura de coherencia T_{coh} . En estos compuestos a $T \ll T_{\text{coh}}$ se observa la proporcionalidad que caracteriza a los líquidos de Fermi:

$$\gamma \sim \chi_0 \sim \sqrt{A} \sim N(E_F), \quad (1.10)$$

¹³Ver por ejemplo las referencias [14] y [33].

y que implica además que el número de Wilson $R_W = \chi_0/\gamma \sim 1$ y que la relación de Kadowaki-Woods A/γ^2 es constante.[36, 37]

Cuando se somete a un compuesto de Ce con propiedades de fermión pesado a los efectos de la presión hidrostática, se puede pasar a un nuevo estado conocido como de “valencia intermedia”. En esta situación, la ocupación del nivel $4f$ no es entera sino fraccionaria, debido a las importantes fluctuaciones de carga.¹⁴ En el caso del Ce, la energía ϵ_f es próxima a E_F , por lo que en condiciones particulares la valencia puede fluctuar entre +3 (configuración $4f^1$) y +4 (configuración $4f^0$ y un electrón en la banda). Se espera encontrar un estado de valencia intermedia cuando $|\epsilon_f - E_F| < \Gamma$ (ver la discusión de F. D. M. Haldane en la referencia [38]), que implica que la ocupación del nivel de la impureza no es unitario. En estas condiciones sigue siendo válida la descripción de líquidos de Fermi y por ende la proporcionalidad dada en (1.10). De hecho, es difícil discriminar entre un fermión pesado y un compuesto con valencia intermedia debido a la similitud de sus propiedades. Como criterio para diferenciar un compuesto de valencia intermedia de un fermión pesado se emplea el valor γ obtenido del calor específico de bajas temperaturas: algunos autores consideran $\gamma \approx 400 \text{ mJ/mol K}^2$ [33] y otros $\gamma \approx 100 \text{ mJ/mol K}^2$ [39] como los valores típicos para distinguir entre uno y otro tipo de comportamiento.

1.3.3. El diagrama de Doniach

En las secciones 1.3.1 y 1.3.2 consideramos dos situaciones extremas: por un lado el caso de un intercambio \mathcal{J} importante que resulta en el comportamiento del tipo de fermiones pesados, y por el otro, un valor \mathcal{J} reducido en los compuestos con orden magnético. En 1977 Doniach propuso un esquema [40] que permite pasar de un extremo a otro y como consecuencia explicar lo observado en gran cantidad de diagramas de fases magnéticas de TR, en particular de Ce.

Doniach introdujo el concepto de “redes de Kondo” para describir los compuestos de TR. En cada sitio de la red hay un ión magnético que interactúa con los electrones de conducción según lo descrito por el Hamiltoniano \mathcal{H}_K (una impureza de Kondo) y que además tiene correlación con sus vecinos a través de la interacción RKKY.[40] El estado fundamental de la red dependerá de la competencia de estas dos escalas de energías, como se esquematiza en la figura 1.4. La energía que se gana al establecer un estado AF entre momentos vecinos es $k_B T_{\text{RKKY}} \propto \mathcal{J}_{\text{RKKY}} \propto \mathcal{J}^2 N(E_F) \propto \delta^2$, mientras que al establecer el estado singlete en el sitio se gana $k_B T_K \propto \exp(-1/|\mathcal{J}|N(E_F)) \propto \exp(-1/\delta)$. Si el parámetro $\delta \propto \mathcal{J}N(E_F)$ es pequeño, $T_{\text{RKKY}} > T_K$ y el estado fundamental es magnéticamente ordenado. Al aumentar δ la temperatura de orden magnético T_{OM} crece junto con T_{RKKY} , pero el efecto Kondo resulta en una disminución progresiva del momento ordenado. Cuando $\delta = \delta_0$, $T_{\text{RKKY}} \approx T_K$ y T_{OM} alcanza su valor máximo, disminuyendo rápidamente en el intervalo $\delta_0 < \delta < \delta_c$. Para $\delta > \delta_c$ los momentos de la

¹⁴Entre las tierras raras son numerosos los ejemplos de compuestos con comportamiento de valencia intermedia. Éste se observa cuando el ión de TR puede acceder a las configuraciones $4f^n$ y $4f^{n+1}$, muy próximas en energía. Dicha inestabilidad de valencia ha sido estudiada en numerosos compuestos de Ce, Yb, Sm, Eu y Tm.[2]

red se encuentran completamente apantallados debido al efecto Kondo.[40] A bajas temperaturas ($T < T_{\text{coh}}$) se observa un comportamiento de tipo fermión pesado, es decir, un líquido de Fermi. En todos los casos, a altas temperaturas ($T > T_{\text{OM}}, T_{\text{K}}$) se recupera un estado paramagnético.

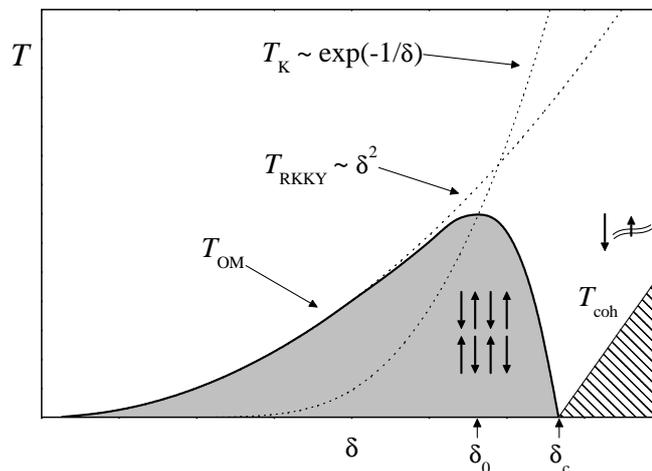


Figura 1.4: Diagrama propuesto por Doniach para describir la competencia de dos estados fundamentales. Se muestran la evolución de T_{K} , T_{RKKY} , T_{OM} y T_{coh} en función del parámetro $\delta \propto \mathcal{J}N(E_{\text{F}})$.

A pesar de las objeciones planteadas al esquema descrito en el párrafo anterior,¹⁵ el diagrama de Doniach (DD) permite describir cualitativamente la evolución de la temperatura de orden de muchos compuestos y aleaciones en base a Ce.

1.3.4. Los “*non-Fermi liquids*”

La descripción discutida en el apartado anterior sugiere que controlando alguna variable experimental que afecte directamente al parámetro $\delta = \mathcal{J}N(E_{\text{F}})$ es posible suprimir la temperatura de orden magnético hasta $T_{\text{OM}} = 0$. Esto ha sido comprobado en sistemas como el $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ (mediante aleación, $\delta \propto x$) o Ce_7Ni_3 (mediante presión, $\delta \propto P$).[42] Alrededor del punto $\delta = \delta_c$ se observan comportamientos anómalos del calor específico, la susceptibilidad y la resistividad: $C/T \propto -\ln(T/T_0)$, $\chi^{-1} = \chi_0^{-1} + \alpha T^m$ (con $m < 1$) y $\rho \propto T^n$ (con $n < 2$). Este tipo de desviaciones observadas en un número cada vez mayor de compuestos y aleaciones han sido denominadas “*non-Fermi liquids*” (NFL), y han despertado un gran interés tanto desde un punto de vista experimental como teórico.

Se han identificado distintos escenarios en los cuales la descripción provista por la teoría de líquidos de Fermi no es válida. Entre ellos se pueden mencionar el caso de los líquidos de Luttinger para sistemas metálicos unidimensionales, el modelo

¹⁵Entre los problemas hallados en la descripción dada por el DD está el “principio de agotamiento” de Nozières, que plantea la falta de electrones de conducción para apantallar todos los momentos, ver por ejemplo la referencia [41].

de Kondo de dos canales (aplicado a algunos compuestos en base a U), sistemas de Kondo desordenados (que explicaría el comportamiento del $\text{UCu}_{5-x}\text{Pd}_x$) y el caso antes descrito, correspondiente a un *punto crítico cuántico* en el diagrama de fases.[32] En relación con este trabajo interesan los últimos dos casos mencionados.

Un punto crítico cuántico (PCC) es una singularidad en el diagrama de fases en la que una línea de transición de segundo orden se extiende hasta $T = 0$. Alrededor de dicho punto, las fluctuaciones del parámetro de orden no están asociadas a fluctuaciones térmicas sino a fluctuaciones cuánticas. La propuesta original de Hertz,[43] luego desarrollada por otros autores, es que en las cercanías del PCC la dispersión (scattering) de las cuasipartículas debido a fluctuaciones de espín se hace suficientemente importante como para que la masa efectiva diverja.[44] En estas condiciones se espera una divergencia de los parámetros termodinámicos, según lo observado en los compuestos mencionados. Recientemente,[45] este modelo ha sido intensamente discutido en base a experimentos de dispersión de neutrones realizados en $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$. [46] La nueva imagen propuesta implica la desaparición de las cuasipartículas en el punto crítico.[45]

Como ya mencionamos, un comportamiento del tipo NFL también puede surgir en una situación de desorden fuerte. Esto ha sido sugerido por Bernal *et al.* para describir al $\text{UCu}_{5-x}\text{Pd}_x$, aleación en la cual el desorden provocaría una distribución de temperaturas de Kondo.[47] Esta distribución tiene peso finito a $T_K = 0$, lo que implica que a cualquier temperatura existirá una porción de los momentos magnéticos (debidos en este caso al uranio) sin apantallar. El resultado es una divergencia logarítmica del calor específico y de la susceptibilidad magnética.[47] Otra posible situación de desorden es la propuesta por Castro-Neto *et al.* correspondiente a las llamadas fases de Griffiths.[48] En dicho modelo se plantea la coexistencia de dos fases: una paramagnética que es la matriz y otra que forma “clusters” magnéticos de diferentes tamaños. En estas condiciones se observan divergencias con leyes de potencia: $C(T)/T \propto \chi(T) \propto T^{-1+\eta}$, con $\eta < 1$. [48]

1.4. Clasificación fenomenológica de los diagramas de fases magnéticas de sistemas en base a Ce

Aunque el diagrama de Doniach permite describir el paso de un estado magnéticamente ordenado a una fase desordenada para muchos sistemas en base a Ce, Yb o U, se ha detectado un gran número de sistemas en los cuales esta descripción no resulta adecuada. Esto se debe a que hay parámetros que *no* son tenidos en cuenta por dicho esquema. Un ejemplo concreto de ello es la zona de inestabilidad magnética en que desaparece el orden magnético en sí, puesto que si bien se han podido encontrar casos en los que la temperatura de orden T_{OM} disminuye hacia $T = 0$ de acuerdo al diagrama, también hay una gran cantidad de casos, quizás la mayoría, en los que T_{OM} “desaparece” a temperatura finita.¹⁶ Esto es realmente sorprendente

¹⁶Estrictamente, una línea de transición de fase no puede desaparecer en el sentido descrito. En este caso “desaparece” implica la imposibilidad de detectar experimentalmente, al menos con las técnicas empleadas, la evolución de T_{OM} a partir de cierto punto. Esto podría ser debido a que

si se tiene en cuenta que las transiciones magnéticas observadas son transiciones de segundo orden, ver por ejemplo la referencia [30].

Cabe discutir en este contexto que en los diagramas de fases estudiados *no* se suele tener control sobre el parámetro termodinámico relevante. Los estudios experimentales son realizados controlando presión externa, campo magnético aplicado, concentración de dopante, etc. Sus efectos deben ser relacionados con el de *parámetros de control* que permiten explorar las distintas fases existentes.

Los diversos tipos de diagramas de fases observados implican una carencia en la descripción de detalles de los sistemas medidos. Esto motivó a Sereni a proponer una clasificación fenomenológica de los diagramas de fases magnéticas en compuestos y aleaciones en base a cerio (que puede ser extendido, por ejemplo, al caso del Yb). [49–52] Esta clasificación se basa fundamentalmente en la dependencia de la temperatura de orden $T_{OM}(\delta)$ y la forma en que ésta desaparece, en la existencia o no de otras fases magnéticas y en la evolución de parámetros termodinámicos en función de T y de δ . Sobre esta base, se puede hablar de tres grupos: [51]

Tipo I: en este grupo se encuadran los sistemas en los que $T_{OM} \rightarrow 0$ monótonamente a medida que $\delta \rightarrow \delta_c$. Como criterio, se considera “ $T_{OM} \rightarrow 0$ ” si alcanza un valor menor al 10 % de $T_{OM}(\delta = 0)$; es decir, la temperatura de orden del compuesto estequiométrico en condiciones normales. Otras dos características comunes observadas en estos sistemas son: **a)** la existencia de un valor característico de δ , δ^* , por sobre el cual se observa un cambio de régimen en la transición y en la dependencia con T tanto debajo como por sobre ella, y **b)** la aparición de comportamiento del tipo NFL en una *región estrecha* del diagrama de fases. Estas características tienen importantes consecuencias, ver la referencia [51]. Cabe destacar que pocos sistemas pertenecen a este grupo, entre ellos el $CeAu_{6-x}Cu_x$ (con aleación) y el Ce_7Ni_3 bajo presión. Como se verá, el $CeIn_{3-x}Sn_x$ aquí estudiado resulta ser un claro ejemplo de este grupo.

Tipo II: la característica distintiva de este grupo es que $T_{OM} \not\rightarrow 0$ cuando $\delta \rightarrow \delta_c$, sino que satura a un valor elevado (superior al 40 % de $T_{OM}(\delta = 0)$). Este hecho plantea la posibilidad de que la transición no sea definida debido a particularidades relacionadas con el experimento en cuestión. Sin embargo, en esta clasificación se tienen en cuenta dos nuevas variables: la energía interna magnética y la energía libre que se gana por formar la fase ordenada, las cuales deben anularse en $\delta = \delta_c$. En estos sistemas es posible definir una *función de referencia* para la entropía magnética, hecho que está relacionado con la existencia de una escala de energía constante de los electrones $4f$. Se suele encontrar además un comportamiento tipo NFL en una región extendida del diagrama de fases, después de la cual se encuentra la fase no magnética.

Tipo III: este grupo podría ser considerado como un subgrupo del comportamiento tipo II con la particularidad de que $T_{OM}(\delta)$ es prácticamente constante.

las anomalías asociadas a la transición sean demasiado pequeñas como para poder ser detectadas. Otras situaciones a tener en cuenta: la línea de transición podría cambiar de orden (de segundo a primero) y terminar en un punto crítico, o podría darse una situación desordenada con coexistencia de fases.

La desaparición del orden magnético suele estar asociada a la aparición de correlaciones de corto alcance o al desarrollo de otra fase magnética.

1.5. Plan de tesis

Sobre la base de lo expuesto, esta tesis se enmarca en una línea de investigación con más de 20 años de trayectoria que involucra a trabajos realizados en sistemas de tierras raras, particularmente en base a cerio.[53–56] Los avances en este campo llevan a formular el esquema descrito en la sección 1.4, el cual permite la clasificación fenomenológica de los diagramas de fases magnéticas observados en forma general. No obstante, cabe preguntar si dicho esquema *implica* la posibilidad de encontrar una descripción común que discrimine entre casos.

En el trabajo que presentamos se aborda el análisis de tres sistemas considerados como casos particulares dentro del esquema preexistente. *A priori*, dichos sistemas pueden ser catalogados en los grupos indicados precedentemente: tipo I, II y III.

Los casos que hemos estudiado en este trabajo de tesis presentan distintas estructuras cristalinas (cúbica, tetragonal y hexagonal) y el proceso de aleación produce efectos diferentes. En el $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ el reemplazo de In por Sn implica un aumento de la *cantidad de portadores* en la banda de conducción. Al reemplazar Pd por Ni en el $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$ se introduce un elemento isoelectrónico, por lo que su efecto principal es la modificación del *volumen disponible* para el Ce. Finalmente, en el $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$ se combinan ambos efectos al reemplazar Rh por Cu.

El objetivo general de la tesis se orienta hacia la detección de sistemas con comportamiento representativo que aporte información en la discriminación de las diferencias. A tal efecto, se recurre a una metodología común, que involucra la caracterización de las muestras, mediciones termodinámicas y de transporte. En el capítulo 2 se describen las técnicas de medición empleadas. Luego, en capítulos sucesivos 3, 4 y 5 se presentan los resultados obtenidos en los tres sistemas mencionados. El análisis que se realiza es similar al empleado en la definición de la clasificación fenomenológica. En el capítulo final se presenta una discusión en torno a los aspectos sobresalientes de cada caso.

El trabajo realizado se considera significativo desde diferentes puntos de vista. Por un lado, los resultados obtenidos para *cada sistema* conducen a una mejor comprensión del estado de los compuestos base (CeIn_3 , CePd_2Al_3 y CeRh_2Si_2). Por otro lado, brinda la posibilidad de estudiar fenómenos de gran interés y de actualidad, por ejemplo el comportamiento tipo “*non-Fermi liquid*” asociado a inestabilidades magnéticas. Desde otra perspectiva, promueve la discusión en torno al establecimiento de un esquema común en presencia de escalas de energías en competencia, aplicado en particular a los compuestos intermetálicos en base a Ce.

Bibliografía

- [1] R. J. Elliott, en *Magnetic Properties of Rare Earth Metals*, editado por R. J. Elliott (Plenum Press, London, Great Britain, 1972), Cap. 1, pp. 1–16.
- [2] C. M. Varma, *Rev. Mod. Phys.* **48**, 219 (1976).
- [3] N. W. Ashcroft y N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Holt, Reinhart and Winston, New York, 1976).
- [4] J. G. Sereni, *Rev. Esp. Fís.* **13**, 25 (1999).
- [5] B. Cornut y B. Coqblin, *Phys. Rev. B* **5**, 4541 (1972).
- [6] A. C. Hewson, *The Kondo Problem to Heavy Fermions, Cambridge Studies in Magnetism* (Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, 1997).
- [7] P. W. Anderson, disertación al recibir el Premio Nobel de Física, 1977 (sin publicar).
- [8] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961).
- [9] J. Kondo, *Prog. Theor. Phys.* **32**, 37 (1964).
- [10] M. B. Maple *et al.*, en *Kondo Effect: Alloys and Compounds*, Vol. 2 de *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (North-Holland Pub. Co., Amsterdam, The Netherlands, 1978), Cap. 11, pp. 797–846.
- [11] A. M. Tsvelick y P. B. Wiegmann, *Adv. Phys.* **32**, 453 (1983).
- [12] B. Coqblin y J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **185**, 847 (1969).
- [13] J. R. Schrieffer y P. A. Wolff, *Phys. Rev.* **149**, 491 (1966).
- [14] N. Grewe y F. Steglich, en *Heavy Fermions*, Vol. 14 de *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (Elsevier Science Publisher, Amsterdam, The Netherlands, 1991), Cap. 97, pp. 343–474.
- [15] H. U. Desgranges y K. D. Schotte, *Phys. Lett.* **91A**, 240 (1982).
- [16] M. Tinkham, *Group Theory and Quantum Mechanics, International Series in Pure and Applied Physics* (McGraw-Hill Book Company, New York, USA, 1964).

-
- [17] P. Fulde, en *Crystal Fields*, Vol. 2 de *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (North-Holland Pub. Co., Amsterdam, The Netherlands, 1979), Cap. 17, pp. 295–386.
- [18] M. T. Hutchings, *Solid State Phys.* **16**, 227 (1964).
- [19] E. Segal y W. E. Wallace, *J. Solid State Chem.* **2**, 347 (1970).
- [20] G. Fischer y A. Herr, *Phys. Stat. Sol. (b)* **141**, 589 (1987).
- [21] H. Lueken *et al.*, *J. Less-Common Met.* **65**, 79 (1979).
- [22] T. Takeuchi *et al.*, *Phys. Rev. B* **67**, 064403 (2003).
- [23] H. U. Desgranges y J. W. Rasul, *Phys. Rev. B* **32**, 6100 (1985).
- [24] H. U. Desgranges y J. W. Rasul, *Phys. Rev. B* **36**, 328 (1987).
- [25] S. Süllo *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2963 (1999).
- [26] C. M. Hurd, *Contemp. Phys* **23**, 469 (1982).
- [27] H. Kadowaki *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 2269 (2000).
- [28] M. A. Ruderman y C. Kittel, *Phys. Rev.* **96**, 99 (1954).
- [29] D. M. Newns y N. Read, *Adv. Phys.* **36**, 799 (1987).
- [30] H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, The International Series of Monographs on Physics* (Oxford University Press, London, United Kingdom, 1971).
- [31] L. J. de Jongh y A. R. Miedema, *Adv. Phys.* **23**, 1 (1974).
- [32] A. J. Schofield, *Contemp. Phys.* **40**, 95 (1999).
- [33] G. R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **56**, 755 (1984).
- [34] F. Steglich *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1892 (1979).
- [35] Y. Onuki y T. Komatsubara, *J. Magn. Magn. Mater.* **63 & 64**, 281 (1987).
- [36] K. G. Wilson, *Rev. Mod. Phys.* **47**, 733 (1975).
- [37] K. Kadowaki y S. B. Woods, *Solid State Commun.* **58**, 507 (1986).
- [38] F. D. M. Haldane, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 416 (1978).
- [39] J. G. Sereni, en *Low-Temperature behaviour of Cerium Compounds*, Vol. 15 de *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (Elsevier Science Publishers, Amsterdam, The Netherlands, 1991), Cap. 98, pp. 1–59.
- [40] S. Doniach, *Physica* **91B**, 231 (1977).

-
- [41] P. Coleman, en *Local moment physics in heavy electron systems, Lectures on the Physics of Highly Correlated Electron Systems VI*, editado por F. Mancini (American Institute of Physics, New York, 2002), pp. 79–160, condmat/0206003.
- [42] H. von Löhneysen, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 532 (1999).
- [43] J. A. Hertz, *Phys. Rev. B* **14**, 1165 (1976).
- [44] G. R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 797 (2001).
- [45] Q. Si *et al.*, *Nature* **413**, 804 (2001).
- [46] A. Schröder *et al.*, *Nature* **407**, 351 (2000).
- [47] O. O. Bernal *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2023 (1995).
- [48] A. H. Castro-Neto *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3531 (1998).
- [49] J. G. Sereni, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 1767 (1998).
- [50] J. G. Sereni, *Physica B* **281-282**, 337 (2000).
- [51] J. G. Sereni, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 2139 (2001).
- [52] J. G. Sereni, *Physica B* **320**, 376 (2002).
- [53] J. G. Sereni, Tesis Doctoral, Instituto Balseiro, C.N.E.A. y U.N.Cuyo, Bariloche, Argentina, 1976.
- [54] G. Nieva, Tesis Doctoral, Instituto Balseiro, C.N.E.A. y U.N.Cuyo, Bariloche, Argentina, 1988.
- [55] O. Trovarelli, Tesis Doctoral, Instituto Balseiro, C.N.E.A. y U.N.Cuyo, Bariloche, Argentina, 1996.
- [56] M. G. Berisso, Tesis Doctoral, Instituto Balseiro, C.N.E.A. y U.N.Cuyo, Bariloche, Argentina, 2002.

Capítulo 2

Técnicas experimentales

El estudio de diagramas de fases magnéticas (DFM) implica el uso de numerosas técnicas experimentales que van desde la preparación de las muestras y su caracterización composicional y estructural, a técnicas espectroscópicas asociadas a los análisis microscópicos más detallados. Sin embargo, en la “exploración” de un nuevo sistema las técnicas usualmente empleadas son el calor específico, la susceptibilidad magnética (ambas termodinámicas) y la resistividad eléctrica (una propiedad de transporte). Parte importante del instrumental empleado para realizar estas mediciones ha sido desarrollado en nuestro grupo, por lo que a continuación se lo describe brevemente. El aporte más relevante de esta tesis en el aspecto de desarrollo de instrumental es la automatización del calorímetro utilizado, ver también la referencia [1]. Así mismo, se han practicado modificaciones en las técnicas de medición de la resistividad eléctrica y susceptibilidad alterna.

Se describen además el magnetómetro comercial MPMS utilizado y las técnicas empleadas en la preparación y caracterización de las muestras medidas.

2.1. Medición del calor específico

El calor específico es la técnica de medición de la cual se ha sacado más provecho durante este trabajo. Sobre esta técnica se han practicado modificaciones tendientes a la automatización de las mediciones. A continuación describimos el método empleado en la medición, detallando además el instrumental y su función.

2.1.1. La técnica de medición *semiadiabática*

Entre las diferentes técnicas de medición del calor específico, el “método adiabático de pulsos de calor” (calorímetro de Nernst) es considerado como uno de los más precisos.[2] Este método utiliza la definición misma del calor específico $C_P(T)$,¹ es decir que se mide el aumento ΔT en la temperatura de una muestra de masa m al aplicarle una cantidad de calor ΔQ . El calor específico surge de la relación:

¹De aquí en más hablaremos del calor específico a *presión* constante. Al medir las propiedades de bajas temperaturas de un sólido es virtualmente imposible realizar mediciones a volumen constante.

$$C_P(T) = \frac{1}{m} \frac{\Delta Q}{\Delta T}. \quad (2.1)$$

Como criterio, el salto $\Delta T \approx 0,01T$ para asegurar que la medición se realice en condiciones de equilibrio térmico.

El (indeseado) intercambio de calor con el entorno de la muestra impone condiciones *semiadiabáticas* sobre la medición, por lo que es necesario corregir el salto ΔT . Para ello se considera la evolución de la temperatura previa y posterior a la aplicación del calor ΔQ y se la extrapola para calcular un valor ΔT corregido en el tiempo medio del pulso de calor.[2] En esta situación surge un nuevo inconveniente relacionado con el tiempo en que el calor ΔQ aplicado se distribuye desde el calefactor hacia el portamuestras y la muestra. Es necesario distinguir entre el tiempo de distribución interna y el tiempo de relajación con el entorno, pues es este último el que interesa conocer en el cálculo de $C_P(T)$.

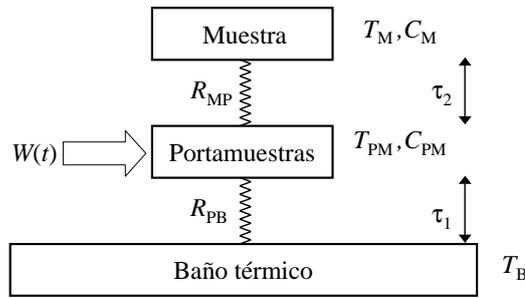


Figura 2.1: Modelo empleado en el cálculo de la capacidad calorífica de la muestra. Los distintos parámetros están definidos en el texto.

Para describir los distintos tiempos de relajación encontrados en la medición se emplea el modelo presentado en la figura 2.1. En éste se considera que la muestra (de *capacidad calorífica* $C_M \equiv mC_P(T)$) está adozada al portamuestras (de capacidad C_{PM}) pero existe entre ellos una resistencia térmica R_{MP} . El conjunto muestra-portamuestras está conectado a un baño térmico por una resistencia R_{PB} .² En estas condiciones, al aplicar un pulso de potencia W durante un período Δt el calor $\Delta Q \equiv W\Delta t$ se distribuye inmediatamente en el portamuestras y difunde con un tiempo característico τ_2 hacia la muestra. La relajación hacia el baño ocurre en un tiempo característico τ_1 . Cuando $R_{MP} \ll R_{PB}$ se puede escribir estos tiempos de relajación de la forma:[3]

$$\tau_1 = R_{PB}(C_M + C_{PM}) \quad \text{y} \quad \tau_2 = R_{MP} \frac{C_M C_{PM}}{C_M + C_{PM}}. \quad (2.2)$$

²Se supone que el termómetro y el calefactor empleados están perfectamente adozados al portamuestras. Si esta condición no es satisfecha, pueden aparecer múltiples efectos de relajación. Es de esperar que éstos tiempos sean aún menores, por lo que no podrían ser distinguidos en la medición.

La relajación de la temperatura después de aplicar el pulso es exponencial:³

$$T(t) - T_B = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}. \quad (2.3)$$

En la figura 2.2 se presenta un pulso típico medido con el calorímetro empleado.⁴ Pueden observarse la evolución temporal de la potencia $W(t)$ aplicada por el calefactor y de la temperatura $T(t)$ del portamuestras. Distintos métodos han sido propuestos para calcular $C_P(T)$ a partir de $T(t)$.^[2, 4, 5] El método por el que hemos optado consiste en una modificación del método descrito por Gmelin.^[2] En nuestras mediciones se cumple la condición $\tau_1 \gg \tau_2$, por lo que la ecuación 2.3 es una buena descripción de la curva de relajación observada. Mediante un método numérico adecuado⁵ se realiza el ajuste del decaimiento, eliminando la exponencial de tiempo τ_2 y calculando el ΔT corregido según se indica en la figura 2.2. La temperatura de base no es necesariamente la constante y en el ajuste se tiene en cuenta una dependencia lineal $T_B = A_B + B_B t$. La misma dependencia lineal es tenida en cuenta en el ajuste de la relajación posterior al pulso, haciendo $A_D = A_B$ y $B_D = B_B$. Los parámetros A_D y B_D pueden ser tratados como parámetros libres ya que anulando A_1 se pueden ajustar relajaciones de tiempo τ_1 extremadamente largos.

Para obtener el calor específico de la muestra debemos conocer la contribución del portamuestras $C_{PM}(T)$. En nuestras mediciones éste es un parámetro crítico a altas temperaturas, pues el cociente C_M/C_{PT} disminuye con la temperatura y así aumenta el error en la determinación de $C_P(T)$. Calculamos el calor específico de la muestra mediante:

$$C_P(T) = C_P \left(T_B + \frac{\Delta T}{2} \right) = \frac{1}{m} \left[\frac{W \Delta t}{\Delta T} - C_{PM} \left(T_B + \frac{\Delta T}{2} \right) \right]. \quad (2.4)$$

Los procesos de calibración de los termómetros empleados (que deben ser continuos en su derivada) y del portamuestras son fundamentales para obtener resultados dentro de la precisión requerida.

2.1.2. Descripción del instrumental empleado

A pesar de que la técnica descrita es conceptualmente sencilla, el instrumental utilizado y la lógica del programa de medición tienen una complejidad superior a la de las otras técnicas de medición empleadas. Por ello, en esta descripción obviaremos gran número de detalles que han sido tenidos en cuenta en el proceso de automatización de la medición del calor específico.

³Los tiempos de relajación τ_1 y τ_2 pueden entenderse a partir de un análogo eléctrico del modelo presentado en la figura 2.1, en el que las capacidades y resistencias térmicas son reemplazadas por sus equivalentes eléctricos. En dicho contexto, τ_1 es el tiempo característico en que se descargan dos capacitores en paralelo C_M y C_{PM} cuando son conectados a masa a través de una resistencia R_{PB} . En cambio, τ_2 puede ser interpretado como el tiempo en que alcanzan el mismo potencial el capacitor C_{PM} (inicialmente cargado) y C_M (inicialmente descargado) cuando se los conecta a través de una resistencia R_{MP} .

⁴Generalizamos el nombre “pulso” a toda la evolución $T(t)$, previa y posterior al pulso de calor ΔQ .

⁵Se emplea el método Levenberg-Marquardt con un factor de peso conveniente. Los detalles pueden ser consultados en la referencia [1].

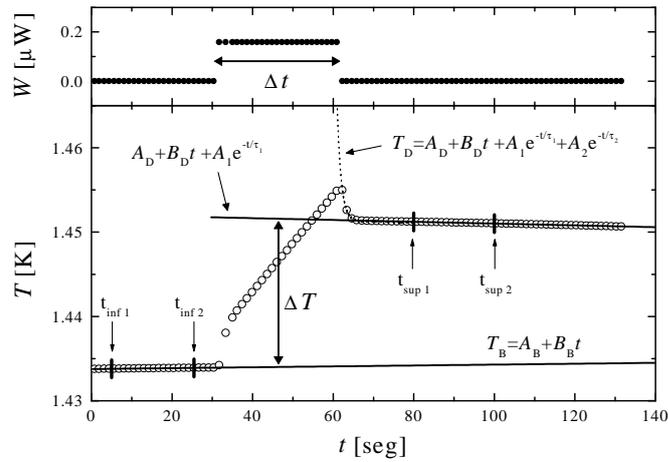


Figura 2.2: Evolución de la potencia aplicada a la muestra $W(t)$ y de la temperatura $T(t)$ durante la medición de un punto de calor específico $C_p(T)$. Pueden observarse las distintas curvas empleadas en el análisis. La duración del pulso Δt permite calcular el calor aplicado $\Delta Q = W\Delta t$ que produce un salto ΔT (corregido) en la temperatura del portamuestras y de la muestra.

El calorímetro propiamente dicho consiste en un crióstato de He^3 con un dedo frío ubicado en el interior de una camisa (en vacío, con $P < 10^{-6}$ mmHg). Mediante una llave térmica mecánica solidaria al dedo frío se logra enfriar el portamuestras ubicado dentro de la camisa. Al abrir la llave térmica se logran las condiciones semiadiabáticas (el pequeño intercambio de calor se debe a pérdidas por radiación y a la conducción térmica de los alambres de medición). Se esquematiza en la figura 2.3 el interior de la camisa y el portamuestras. No se han realizado mayores modificaciones a este diseño, salvo el reemplazo de los termómetros de medición por un termómetro Cernox, calibrado también en campo magnético. Por una descripción más detallada del calorímetro, de la colocación de la muestra a ser medida y del método de enfriamiento, consultar las referencias [1] y [6].

2.1.3. El proceso de medición

Las funciones necesarias para realizar la medición según lo descrito en la sección 2.1.1 son: la lectura de temperatura $T(t)$, la determinación precisa del tiempo Δt y de la potencia W , y el control de temperatura. En el método automatizado cada una de estas funciones son llevadas a cabo por instrumentos controlados por una computadora PC mediante la norma IEEE-488. Los instrumentos empleados son: un puente de resistencias AVS-47 y un multímetro digital (para la lectura de temperatura); una fuente de tensión programable, un “scanner”, un multímetro digital y la electrónica de control del pulso (para la determinación de la duración y potencia del pulso aplicado), y una fuente de tensión programable para realizar el control de temperatura.

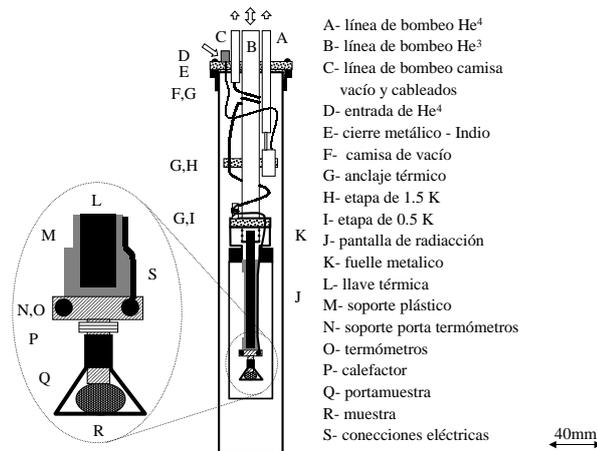


Figura 2.3: Esquemas de la camisa del calorímetro, donde pueden observarse las distintas partes del equipo criogénico. Se muestra en más detalle el portamuestras empleado. Esquema tomado de la referencia [1].

La medición de un “pulso” típico se describe a continuación. Cuando se ha llegado a una condición en que $T_B(t)$ evoluciona muy suavemente (condición determinada a partir de la derivada logarítmica de la temperatura) se inicia la secuencia de medición, registrando la deriva $T(t)$ durante al menos 30 segundos. En ese momento se aplica el pulso de calor mediante el calefactor, se mide la corriente aplicada y la caída de tensión y se determina W . Empleando la PC se determina (con una precisión de 0,01 seg) el tiempo Δt . Durante la aplicación del pulso (de unos 30 s) y luego del mismo se continúa registrando la evolución $T(t)$. El programa de medición realiza una estimación de la capacidad calorífica a partir de ajustes lineales de los datos $T(t)$ entre los tiempos t_{inf1} , t_{sup1} , t_{inf2} y t_{sup2} indicados en la figura 2.2. Estos tiempos son determinados manualmente empleando como criterio la curvatura de $T(t)$. Con la estimación de la capacidad calorífica total $C_M + C_{PM}$ se recalcula la potencia a emplear para obtener $\Delta T/T \sim 1\%$. Entre pulsos sucesivos la PC realiza el control de temperatura hasta que las condiciones de estabilidad térmica son las adecuadas para medir el siguiente “pulso”.

Los “pulsos” así obtenidos (alrededor de 500) son procesados por un programa de análisis distinto al programa de medición. En dicho programa está implementado el método descrito en el apartado 2.1.1. Como luego veremos en los capítulos de resultados, los datos de $C_P(T)$ tienen un reducido nivel de ruido y una buena precisión.

2.2. Medición de la resistividad eléctrica

Para poder sacar provecho de la resistividad eléctrica $\rho(T)$ en el contexto de este trabajo, es necesario realizar mediciones precisas en un amplio rango de temperaturas. Con este fin, en nuestro grupo se construyó un “resistómetro” de bajas

temperaturas para el rango 0,5 – 300 K.⁶ El crióstato empleado es similar al esquematizado en la figura 2.3, salvo por carecer de una llave térmica (innecesaria en la determinación de $\rho(T)$) y por contar con un número mayor de terminales de medición. Se describe a continuación la técnica empleada en la determinación de resistividad eléctrica.

La *resistencia eléctrica* R de una muestra metálica se determina como el cociente de la tensión V_m medida al aplicar una corriente i_m : $R = V_m/i_m$. Cuando la resistencia de las muestras es pequeña (inferior a la decena de ohms) se utiliza el método de *cuatro puntas*, que evita la influencia de la resistencia de los terminales de medición.^[8] Se emplea además corriente *alterna* que causa la cancelación de los efectos de potenciales de contacto y permite emplear la técnica de detección “*Lock-in*” que luego mencionaremos. A partir de R se calcula la resistividad eléctrica:

$$\rho(T) = \frac{A_m}{\ell_m} R(T), \quad (2.5)$$

donde A_m y ℓ_m son el área y la longitud de una muestra con geometría de paralelepípedo.⁷ No siempre es posible obtener muestras con la geometría deseada, debido a su fragilidad y al agrietamiento que se produce en el corte. A pesar de ello, empleando “agujas” con una relación geométrica favorable ($\ell_m/\sqrt{A_m} \gg 1$) se pueden comparar los resultados correspondientes a distintas muestras a través de la relación $R(T)/R(280\text{ K}) \equiv \rho(T)/\rho(280\text{ K})$.

2.2.1. Preparación de las muestras para la medición

Las muestras se cortan con dimensiones aproximadas $1 \times 2 \times 10\text{ mm}^3$ empleando una sierra de polvo de diamante. Los terminales de medición se fabrican con alambre de Cu y son adheridos mediante pintura de plata 4929. En el caso de las muestras que reaccionan en presencia de aire, el secado se realiza en un recipiente con atmósfera de nitrógeno o argón.⁸ Los contactos de las muestras empleadas en las mediciones de muy bajas temperaturas (del sistema $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ con $x = 0,6, 0,65$ y $0,7$) fueron preparados con alambre de Au de $25\ \mu\text{m}$ de diámetro y adheridos con soldadura de punto (para mejorar el contacto eléctrico) y pintura de plata (para darle resistencia mecánica al contacto). En todos los casos el obtener pequeñas resistencias de contacto (inferiores al ohm) es fundamental para que la corriente que circula durante la medición i_m no caliente la muestra.

En nuestro “resistómetro”, la muestra es montada sobre el portamuestras presentado en la figura 2.4 mediante grasa Apiezon N. El portamuestras consiste en una plaqueta de zafiro⁹ adherida a una pieza de pertinax con pistas de Cu. Sobre las pistas de Cu se sueldan los cuatro terminales de la muestra. El portamuestras presentado a la derecha de la figura 2.4 ha sido diseñado para agilizar el montaje y

⁶Ver por ejemplo: M. Gómez Berisso, Trabajo de Licenciatura.^[7]

⁷ ℓ_m es la distancia entre los contactos de tensión.

⁸Es el caso de las muestras del sistema $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ que se oxidan lentamente.

⁹Se elige este material como sustrato por ser aislante eléctrico y por tener una excelente conductividad térmica.

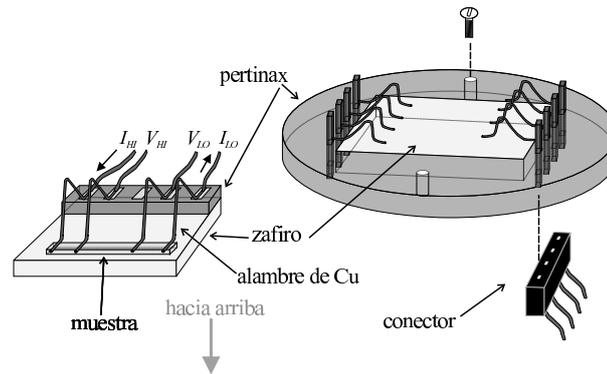


Figura 2.4: Esquemas de dos portamuestras empleados en la medición de resistividad. Se esquematiza la posición de la muestra y de uno de los conectores. Notar la flecha inferior que indica la vertical “hacia arriba”.

para ampliar la cantidad de terminales disponibles. Con este diseño se pueden realizar mediciones simultáneas de dos muestras, emplear el método de van der Pauw o medir efecto Hall.[8]

2.2.2. Instrumental empleado

La medición de $\rho(T)$ se basa en el “resistómetro” ya mencionado. El mismo consiste en un crióstato muy similar al empleado en la medición del calor específico, con modificaciones menores en su diseño. En este equipo se ha tenido especial cuidado al preparar las terminales de medición. Los alambres han sido trenzados para reducir el área entre ellos y eliminar ruidos por acople inductivo. Se encuentran además blindados por un tubo de acero inoxidable conectado a masa, que los contiene.

Debido a las pequeñas variaciones de resistividad que se pretenden medir, el método de detección debe ser inmune al ruido. Usualmente se emplea un *amplificador “Lock-in”*, un instrumento que se comporta como un filtro pasabanda extremadamente angosto centrado en la frecuencia ω de la excitación i_m . El factor de mérito Q del filtro puede modificarse en varios órdenes de magnitud. Este instrumento ha sido utilizado en la medición de resistividad con muy buenos resultados, ver por ejemplo la referencia [1]. Sin embargo, en este trabajo se ha reemplazado el “Lock-in” por un puente de resistencias LR-700, un instrumento más versátil para la determinación de $R(T)$ a frecuencia fija.¹⁰

El puente LR-700 trabaja a una frecuencia de 16 Hz y puede ser utilizado para medir resistencias inferiores al miliohm con errores típicos del orden de las decenas de nanoohms. En estas condiciones se puede emplear una excitación de 1 mA.[10] El puente incorpora además filtros de entrada y salida. Este último es un filtro digital

¹⁰La idea básica de las mediciones empleando “puentes” es realizar una “detección de cero” mediante un “Lock-in”. Para ello se compensa (anula) la señal a medir sumándole una tensión opuesta que puede ser determinada con mucha precisión.[9] Otra ventaja de este método de medición es la baja excitación necesaria para medir, que evita el calentamiento de la muestra a bajas temperaturas.

cuyo tiempo característico puede ser variado entre 0,2 seg y 30 min, empleándose habitualmente un valor que ronda los 45 seg.

La medición de temperatura se realiza mediante un termómetro Cernox cuya resistencia se mide con un segundo puente de resistencias: el AVS-47, también empleado en la medición de $C_P(T)$. El controlador TS-530¹¹ es utilizado para generar rampas de temperatura o para realizar mediciones a temperatura fija. De acuerdo al caso, se eligen las constantes PID más adecuadas. Los distintos rangos de medición, constantes del PID, potencia de calefacción, adquisición de datos, y otros, son controlados por una computadora PC. Se pueden realizar de igual manera mediciones en función de campo magnético de hasta 40 kOe.

2.3. Mediciones de susceptibilidad y magnetización

La determinación de la susceptibilidad magnética $\chi(T)$ y de la magnetización $M(H, T)$ fueron realizadas en un magnetómetro comercial MPMS. Este equipo permite efectuar mediciones entre 1,8 K y 300 K con campos magnéticos entre 0 Oe y 50 kOe. Muchas de las transiciones y anomalías magnéticas estudiadas en este trabajo ocurren por debajo del límite inferior del magnetómetro, por lo que se trabajó en el diseño y construcción de varias bobinas que permitan realizar mediciones de susceptibilidad alterna χ_{ac} a bajas temperaturas. A pesar de que no presentamos resultados experimentales obtenidos con estas bobinas, describiremos en la sección 2.3.2 sus características principales, junto con mediciones de calibración efectuadas sobre una muestra patrón de In. Se describe a continuación el magnetómetro MPMS empleado.

2.3.1. Mediciones con el magnetómetro MPMS

El magnetómetro MPMS consta de tres partes principales: un sistema criogénico de *flujo de Helio*, un imán superconductor y un sistema de detección de señales de magnetización. Su funcionamiento se basa en la medición de la señal que se produce al desplazar una muestra en el interior de un arreglo de bobinas captoras. Esta señal es amplificada por una electrónica que incluye un sensor SQUID (Superconducting QUantum Interference Device).[11] La señal de voltaje resultante $V(z)$ está esquematizada en la figura 2.5. Para determinar la magnetización de la muestra se compara $V(z)$ con la respuesta que produciría el desplazamiento de un dipolo puntual.¹² El método de análisis asegura la robustez del resultado de magnetización M obtenido.

Se siguió el método usual para la preparación de las muestras y su medición. Como portamuestras se emplearon tubos plásticos de contribución despreciable a la magnetización. En general, se realizaron mediciones a campos altos ($H \geq 1000$ Oe), por lo que la contribución del campo remanente debido a flujo atrapado en el imán superconductor es mínima. En mediciones realizadas a campos $H < 1000$ Oe se em-

¹¹El TS-530 es un controlador PID, *proporcional-integrador-derivador*. La señal de error que permite el control se genera a partir de una señal analógica provista por el AVS-47.

¹²La “muestra tipo” es un cilindro de 3 mm de diámetro y 3 mm de largo, que con la disposición geométrica de las bobinas difiere de un dipolo puntual en menos del 0,1 %.[11]

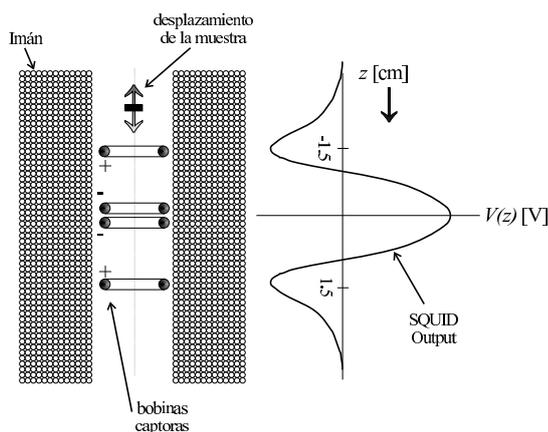


Figura 2.5: Esquema de las bobinas captoras del magnetómetro MPMS-2 de “Quantum Design”, el imán superconductor y la muestra. A la derecha puede observarse la señal medida al desplazar la muestra dentro del arreglo de bobinas. El esquema fue tomado de la referencia [12].

pleó la señal paramagnética $M(H)$ de una muestra de Pd puro para poder determinar el campo remanente (que siempre fue inferior a 10 Oe en magnitud).

Se realizan a continuación dos comentarios pertinentes a las mediciones efectuadas en el magnetómetro. El primero está relacionado con la secuencia de las mediciones que fueron llevadas a cabo. En general se efectuaron mediciones “Zero Field Cooling” (ZFC), que consiste en enfriar la muestra hasta la temperatura mínima sin campo H aplicado, luego se aplica el campo deseado y se mide con T ascendente. En pocos casos se realizaron mediciones “Field Cooling” (FC) en las que se enfría la muestra con campo H aplicado, para luego medir con temperatura ascendente en presencia del mismo campo. El segundo comentario se relaciona con lo que llamamos “susceptibilidad magnética”, definida como $\chi = dM/dH$. En este caso se puede aproximar χ por el cociente M/H . La relación $\chi(T) \equiv M(T)/H$ vale cuando existe una proporcionalidad lineal $M \propto H$. Esto se cumple en las sustancias paramagnéticas y antiferromagnéticas para valores reducidos de H (en realidad, del cociente $\mu_B H/k_B T$). Estrictamente la susceptibilidad magnética puede ser determinada con el método alterno que describiremos a continuación.

2.3.2. Susceptibilidad alterna

Son varias las razones por las cuales es significativo contar con la posibilidad de medir la susceptibilidad alterna $\chi_{ac}(T, H)$. El interés principal es en nuestro caso la ya mencionada extensión de los rangos de medición de 2 K a 0,5 K. Otra razón importante es que χ_{ac} provee una nueva variable para realizar estudios en sistemas magnéticos, la frecuencia, y la posibilidad de realizar estudios de la disipación del sistema magnético. Las mediciones en función de frecuencia son muy importantes en sistemas como vídrios de espín, “clusters” o sistemas desordenados.

La medición de susceptibilidad alterna se basa en la aplicación de un campo alter-

no $H = H_0 \cos(\omega t)$ a una muestra mediante un bobinado que llamaremos *primario*. Esta excitación provoca una respuesta también periódica de la magnetización de la muestra, que puede ser captada como una *fem* inducida en un bobinado *secundario*. La tensión $V(t)$ tiene una componente proporcional a la susceptibilidad inductiva χ' y otra proporcional a la susceptibilidad disipativa χ'' :

$$V(t) \propto \alpha \omega H_0 (\chi' \sin \omega t - \chi'' \cos \omega t), \quad (2.6)$$

donde α es una constante que depende de la geometría de las bobinas y de la muestra.[13] La fase y cuadratura de la tensión $V(t)$ dada por la ecuación 2.6 pueden ser determinadas empleando un amplificador “Lock-in”. Para aumentar la sensibilidad de la medición se conecta otro secundario *en oposición* al primero, que cancela la señal a medir en ausencia de muestra. Distintos criterios de diseño y consideraciones pueden ser encontrados en la literatura.[13–15]

Siguiendo las consideraciones geométricas descritas por Abel *et al.*,[14] se ensayaron distintos juegos de bobinas. Se probaron además dos configuraciones distintas: bobinas externas a la camisa de vacío y bobinas interiores a la misma. El juego de bobinas actualmente en uso son interiores a la camisa de vacío, de forma de maximizar el *factor de llenado* (este factor está incluido en la constante α de la ecuación 2.6). Estas bobinas están representas en la figura 2.6. Fueron bobinadas por M. Gómez Berisso durante una visita al MPI de Dresden, Alemania y son descritas en más detalle en la referencia [1].

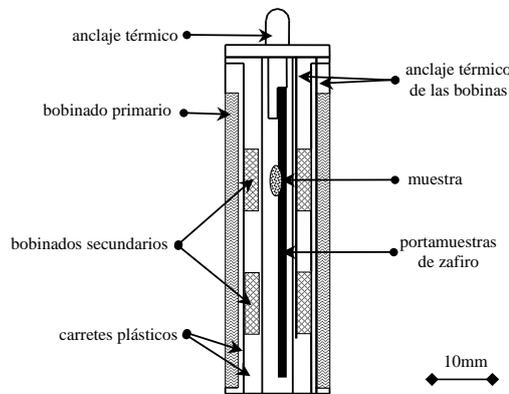


Figura 2.6: Esquema de las bobinas empleadas en la medición de susceptibilidad χ_{ac} . Pueden observarse el arrollado primario, los dos secundarios y la muestra ubicada en el interior de uno de ellos. El esquema fue tomado de la referencia [1].

Uno de los inconvenientes que podría encontrarse en el diseño elegido es la termalización de la muestra. Para comprobar que la termalización es efectiva hemos realizado una medición de la susceptibilidad del indio a bajas frecuencias. El indio es superconductor por debajo de $T_{SC} = 3,4\text{K}$ y tiene un campo crítico $H_c(0) \approx 280\text{Oe}$. [16] Realizamos mediciones de $\chi_{ac}(T)$ con distintos campos aplicados de una muestra cilíndrica de indio que colocamos en el centro de la bobina inferior. Los

resultados de $\chi'(T)$ y $\chi''(T)$ medidos con $H = 0$ son presentados en la figura 2.7. Se observa claramente una señal diamagnética debida al estado superconductor de la muestra. En la figura 2.7-b se muestra la evolución de $H_c(T)$. El ajuste realizado permite determinar el valor $H_c(0) = 269$ Oe, próximo al valor tabulado.[16] Estos datos permiten deducir una eficiente termalización de la muestra.

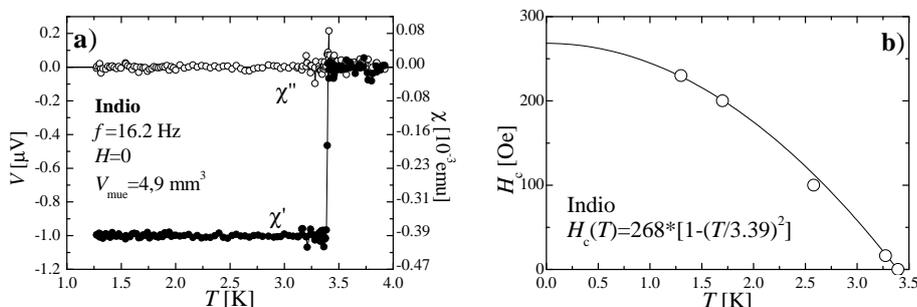


Figura 2.7: Medición de $\chi_{ac}(T, H)$ de una muestra de In (4N). En el panel izquierdo (a) se presentan χ' y χ'' medidas con campo $H = 0$. En el panel derecho (b) se grafican las temperaturas de transición determinadas a partir del máximo de $\chi''(T)$. Se presenta además la curva de ajuste.

2.4. Preparación y caracterización de las muestras

Las muestras medidas en este trabajo fueron provistas por grupos de investigación de Alemania y de Austria en el marco de sendas colaboraciones en marcha. Los sistemas $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ y $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$ fueron preparados y caracterizados en el grupo del Dr. C. Geibel del Instituto Max Plank de Dresden. El sistema $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$ fue provisto por el grupo del Dr. E. Bauer, del Instituto de Física Experimental de la Universidad Viena.

Existe una importante cantidad de criterios a tener cuenta en la preparación de muestras intermetálicas en base a Ce. En el caso de las muestras estudiadas, ninguno de los elementos que intervienen en su preparación (salvo el Ce mismo) presenta inconvenientes para su manejo. El Ce queda exceptuado por oxidarse en contacto con el aire, por lo que su manejo se realiza en cámaras de guantes.

La técnica de preparación de las muestras se basa en el *horno de arco voltaico*. El horno de arco consta de un crisol de Cobre refrigerado por agua en el que se colocan los elementos que formarán el compuesto. Éstos son fundidos mediante un arco voltaico que se establece entre un electrodo de tungsteno y el crisol. Para establecer el arco y evitar la oxidación de la muestra durante el fundido se emplea una atmósfera de argón de alta pureza (a una presión de alrededor de 500 mmHg). Es importante realizar reiteradas purgas del espacio de la muestra para reducir la presencia de aire a un nivel mínimo.

En la preparación de las muestras se emplean cantidades estequiométricas de los elementos de alta pureza. Las muestras son fundidas reiteradas veces, para asegurar una mezcla homogénea a la composición deseada. Las muestras son además

sometidas a un recocido adecuado (que depende del diagrama de fases estructurales de la aleación en cuestión). De este proceso se obtienen las muestras *policristalinas* empleadas.

La caracterización se realiza mediante el análisis de espectros de rayos X de polvos de las muestras. Éstos permiten determinar los parámetros de red y si existen fases espúreas que puedan haber surgido en el proceso de fabricación antes descrito. Dentro de la limitación de la técnica (del orden de 2% at.) las muestras medidas tienen una única fase, correspondiente a la estructura buscada.

Bibliografía

- [1] M. G. Berisso, Tesis Doctoral, Instituto Balseiro, C.N.E.A. y U.N.Cuyo, Bariloche, Argentina, 2002.
- [2] E. Gmelin, *Thermochim. Acta* **29**, 1 (1979).
- [3] J. P. Shepherd, *Rev. Sci. Instrum.* **56**, 273 (1985).
- [4] J. S. Hwang *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 94 (1997).
- [5] V. K. Pecharsky *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 4196 (1997).
- [6] P. Pedrazzini, Tesina de Licenciatura, Instituto Balseiro, C.N.E.A. y U.N.Cuyo, Bariloche, Argentina, 1997.
- [7] M. G. Berisso, Tesina de Licenciatura, Instituto Balseiro, C.N.E.A. y U.N.Cuyo, Bariloche, Argentina, 1995.
- [8] *Low Level Measurements*, 4 ed., Keithley Instruments, Inc., Cleveland, Ohio, 1992.
- [9] P. Horowitz y W. Hill, *The Art of Electronics*, 2 ed. (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).
- [10] *LR-700 AC Resistance Bridge User's Manual*, 1.3 ed., Linear Research, Inc., San Diego, California, 1997.
- [11] *Model MPMS/MPMS2 Magnetic Property Measurement System*, Quantum Design Inc., San Diego, California, 1990.
- [12] A. V. Silhanek, Tesis Doctoral, Instituto Balseiro, C.N.E.A. y U.N.Cuyo, Bariloche, Argentina, 2002.
- [13] M. Nikolo, *Am. J. Phys.* **63**, 57 (1995).
- [14] W. R. Abel *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **35**, 444 (1964).
- [15] R. B. Goldfarb y J. V. Minervini, *Rev. Sci. Instrum.* **55**, 761 (1984).
- [16] P. G. de Gennes, *Superconductivity of Metals and Alloys* (Addison-Wesley Pub. Co., Inc., New York, 1976).

Capítulo 3

El sistema cúbico $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$

Comenzaremos la presentación y discusión de los resultados experimentales analizando el sistema cúbico $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$. Este sistema ha sido estudiado durante las últimas tres décadas debido a que sus extremos estequiométricos, CeIn_3 y CeSn_3 , son respectivamente magnético y no magnético. El CeIn_3 es considerado un paradigma de los sistemas denominados “redes de Kondo” con orden magnético, mientras que el CeSn_3 ha sido largamente estudiado por su estado fundamental en el que el cerio presenta valencia intermedia.

El CeIn_3 cristaliza en la estructura FCC tipo AuCu_3 representada en la figura 3.1 con parámetro de red $a = 4,689 \text{ \AA}$. [1] Este compuesto es trivalente y presenta un estado fundamental antiferromagnético con una temperatura de Néel $T_N = 10,2 \text{ K}$. [2] El orden AF tiene un vector de propagación $\vec{Q} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, es decir, con los momentos del Ce alineados en direcciones opuestas en los planos (111) adyacentes. La magnitud de los momentos ordenados, determinada a partir de experimentos de dispersión de neutrones, es $m_{\text{Ce}} \approx 0,55 \mu_B$. [3, 4] Cabe recordar que debido a la simetría cúbica de la red, el multiplete fundamental $J = \frac{5}{2}$ del Ce se separa en un doblete Γ_7 (que en este caso corresponde al fundamental) y un cuádruplete Γ_8 a $\Delta_{\text{CC}} = 11,6 \text{ meV} \approx 130 \text{ K}$. [5] La reducción del momento medido respecto del momento de saturación del fundamental $m_{\Gamma_7} = 0,71 \mu_B$ es interpretado como resultado del apantallamiento Kondo debido a los electrones de conducción.

El CeSn_3 ha sido muy estudiado por ser un compuesto en el que el Ce presenta fluctuaciones de carga. Al igual que el compuesto descrito anteriormente, cristaliza en la estructura tipo AuCu_3 , sólo que el parámetro de red es mayor, $a = 4,721 \text{ \AA}$. [1] La valencia intermedia (VI) del Ce en este compuesto es corroborada por diversas mediciones: **i)** la constante de red es anómala cuando se la compara con el valor esperado en el caso del Ce^{3+} ; [1] **ii)** la susceptibilidad magnética (que presenta un máximo a $T_{\text{max}}^{\chi} \approx 140 \text{ K}$ [6]), la resistividad eléctrica, y el poder termoeléctrico tienen dependencias típicas de los compuestos de VI; **iii)** la entropía electrónica y la relación de Wilson corresponden al multiplete completo $J = \frac{5}{2}$. [7] A pesar de ello, hay una gran dispersión en los resultados que se obtiene para la valencia del Ce, según provengan de mediciones espectroscópicas (por ejemplo, absorción de rayos X) o termodinámicas (por ejemplo, parámetro de red o susceptibilidad magnética). Los mismos están comprendidos entre 3,02 ($n_f = 0,98$) [8] y 3,6 ($n_f = 0,4$). [9]

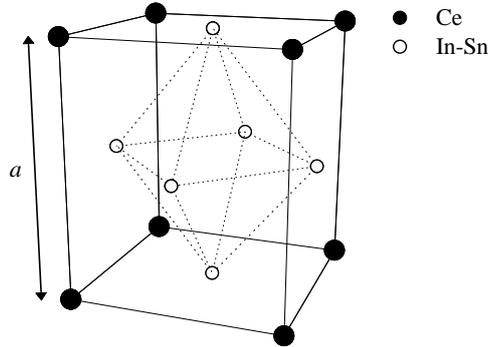


Figura 3.1: Estructura cristalina cúbica tipo AuCu_3 del $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ (grupo espacial $Pm\bar{3}m$). En esta estructura, el Ce se ubica en los vértices del cubo, mientras que el metal p (In o Sn) lo hace en el centro de las caras.

Debido a estas características, el sistema $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ ha sido largamente estudiado para comprender el cambio continuo de valencia que presenta el Ce al alearse.[9–13] Además, para concentraciones bajas de Sn, este sistema permite estudiar el paso de un estado fundamental magnéticamente ordenado a uno no magnético.[10] En este contexto, ya en 1982 J. Lawrence [14] especuló sobre la posibilidad de observar en un compuesto como el CeIn_3 , y en particular en el sistema $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$, fenómenos críticos de origen cuántico basándose en la entonces nueva¹ teoría de Hertz.[15] A pesar de estos argumentos, antes de desarrollarse esta tesis no existían mediciones a bajas temperaturas ($T < 2\text{ K}$) de las propiedades termodinámicas y de transporte de este sistema. Además, podemos mencionar varias ventajas que hacen del $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ un sistema ideal para estudiar la desaparición del orden magnético y la eventual aparición de desviaciones respecto de la teoría de líquidos de Fermi. Algunas de ellas son: es un sistema cúbico y binario que se forma en todo el rango de sustitución; el desorden por aleación se introduce fundamentalmente en el sitio del metal p sin alterar la red del Ce; los electrones de conducción del In-Sn son tipo $5s$ y $5p$, muy extendidos, lo que provocaría que el entorno “visto” por el Ce sea relativamente uniforme.[10]

Para el estudio de este problema, existe información valiosa que surge de experimentos realizados a altas presiones en el compuesto CeIn_3 . La aplicación de presión hidrostática reduce monótonamente la temperatura de transición T_N que extrapola a cero, $T_N \rightarrow 0$, a una presión crítica de $P_c = 26\text{ kbar}$. Alrededor de esta presión crítica se observan una fase superconductor por debajo de $T_{SC} \approx 200\text{ mK}$ ($22\text{ kbar} < P < 28\text{ kbar}$) y una dependencia funcional de la resistividad de la forma $\Delta\rho \propto T^n$ con $n = 1,6$ para $T > T_{SC}$. [16, 17] Estas observaciones han llevado a discutir [16] la posibilidad de superconductividad mediada por interacciones magnéticas

¹J. A. Hertz fue el primero en discutir los fenómenos críticos que pueden ocurrir en sistema cuántico, a muy bajas temperaturas.[15] Es la situación mencionada en el capítulo introductorio en que el comportamiento tipo “non-Fermi liquid” está asociado a un PCC.

alrededor de un punto crítico cuántico. A presiones mayores a P_c , la dependencia en temperatura de la resistividad evoluciona a un comportamiento similar al observado en compuestos de valencia intermedia como en CeSn_3 .^[17] Respecto al diagrama de fases del CeIn_3 cabe destacar que los experimentos realizados, en particular mediciones de resistividad ^[16, 17] y resonancia cuadrupolar nuclear (NQR por su sigla en inglés),^[18] indican que $T_N(P)$ desaparece a temperaturas más de un orden de magnitud superiores a T_{SC} .

3.1. Resultados

3.1.1. Preparación y caracterización de las muestras

Iniciamos esta sección de resultados describiendo la preparación y posterior caracterización de las muestras policristalinas estudiadas.² Inicialmente se prepararon muestras con concentraciones que cubren todo el rango de sustitución. A estas muestras, luego se les sumaron nuevas concentraciones correspondientes a las regiones más interesantes del diagrama de fases, en particular, pertenecientes a la zona magnéticamente ordenada. Las muestras fueron preparadas en un horno de arco a partir de las cantidades necesarias de Ce (grado 5N), In y Sn (grado 6N), refundidas varias veces para asegurar su homogeneidad, y luego recocidas. Esta última etapa se realizó a 700°C durante 24 horas, con una variación controlada de la temperatura. Al final del proceso se confirmó que la pérdida de material es despreciable (menor al 0.2% peso).

El análisis de difracción de rayos X confirmó que todas las muestras estudiadas tienen la estructura cúbica esperada y descartó la presencia de fases secundarias. En este sentido, cabe destacar que el $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ reacciona en presencia de aire, causando la segregación de una aleación de In–Sn en la superficie de las muestras.^[19] Por este motivo, las muestras son almacenadas en vacío, intentando minimizar los tiempos de exposición al aire cuando se trabaja con ellas.

Las muestras policristalinas de $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ se estudiaron en conjunto con muestras policristalinas de concentraciones seleccionadas de $\text{LaIn}_{3-x}\text{Sn}_x$, cuyas mediciones de calor específico fueron utilizadas como referencia para descontar la contribución de fonones. Estas muestras se preparan en forma análoga a las aleaciones de Ce. Se midieron además dos monocristales de concentraciones nominales $x = 0,4$ y $0,65$. Estos monocristales, de varios cm^3 de volumen, se preparan utilizando el método de flujo de In, muy extendido en la fabricación de monocristales metálicos, ver por ejemplo la referencia ^[20].

Parámetros de red

En la figura 3.2 se presentan los parámetros de red de todas las muestras estudiadas, junto con algunos de los datos ya reportados en la literatura.^[9, 10, 13] La sustitución de In por Sn provoca un aumento monótono del parámetro de red a de

²Las muestras estudiadas fueron provistas por el grupo del Dr. C. Geibel, del MPI de Dresden, Alemania.

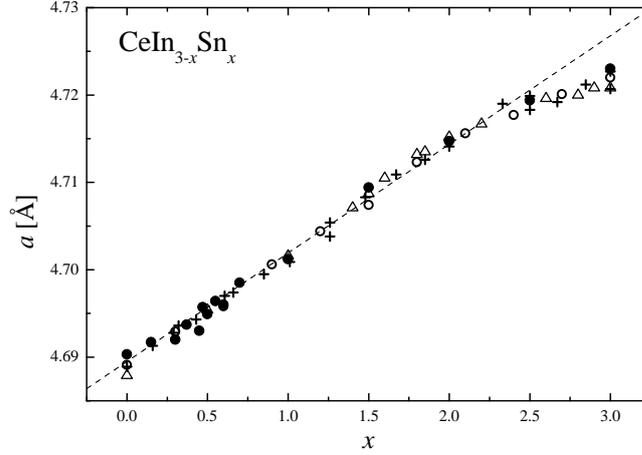


Figura 3.2: Parámetro de red (a) de la estructura cúbica. Nuestros datos (\bullet) son graficados junto con los datos tomados de las referencias [9] (\triangle), [10] ($+$), y [13] (\circ). Se muestra además la ley de Vegard, representada por la pendiente interpolada entre los valores del parámetro de red del LaIn_3 y del LaSn_3 (línea de puntos).

la estructura cúbica, debido a que el radio atómico del Sn es ligeramente mayor al del In. Entre $x = 0$ y $x \approx 2$ los datos siguen la ley de Vegard esperada (es decir, la variación lineal del volumen de la celda unidad con la concentración x). Esto puede ser comprobado al comparar los datos con la recta $a(x) = a(\text{CeIn}_3) + [a(\text{LaSn}_3) - a(\text{LaIn}_3)] * x/3$, graficada también en la figura 3.2. Sin embargo, para $x > 2$ puede observarse una clara desviación respecto al comportamiento lineal. Este cambio de pendiente está asociado a la aparición de una inestabilidad de valencia en el extremo rico en Sn debido a la reducción de la ocupación del nivel $4f$ del Ce desde $n_f \approx 1$ (en el CeIn_3) a $n_f < 1$ (en el CeSn_3). [10]

3.1.2. Susceptibilidad magnética

La susceptibilidad magnética puede ser empleada tanto para seguir la temperatura de orden $T_N(x)$ a baja concentración x , como para estudiar la formación del estado de valencia intermedia para $x > 2$. En la figura 3.3 se grafican nuestros datos de $\chi(T)$ junto con los datos de los compuestos puros, CeIn_3 y CeSn_3 , tomados de las referencias [10] y [6], respectivamente. El comportamiento observado en la susceptibilidad es equivalente al que se encuentra en otros sistemas en base a Ce. En todas las muestras, $\chi(T)$ a altas temperaturas tiene una dependencia tipo Curie-Weiss, con una contribución importante de la matriz:³ $\chi(T) = C_{\text{eff}}/(T + \Theta_{\text{CW}}) + \chi_0$, donde C_{eff} es la constante efectiva de Curie y Θ_{CW} es la temperatura de Curie-Weiss. En el extremo rico en In, $\chi(T)$ se desvía respecto de esta funcionalidad alrededor

³Esta contribución χ_0 es levemente dependiente de la temperatura y se debe principalmente a los electrones $5d$ de los lantánidos. Se la puede estimar a partir de las mediciones de susceptibilidad del $\text{LaIn}_{3-x}\text{Sn}_x$. [10]

de los 50 K debido a los efectos del campo cristalino, que luego discutiremos. A menor temperatura se registra en la muestra $x = 0,15$ una “cúspide”, también presente en el CeIn_3 , asociada a la transición antiferromagnética. A medida de que aumenta la concentración de Sn, esta transición se desplaza a menor temperatura y se desdibuja. En la muestra $x = 0,45$ no se observa la transición magnética dentro del rango de temperaturas estudiado ($T \geq 2$ K). En cambio, $\chi(T)$ alcanza su valor máximo $\chi_{2\text{K}}(x = 0,45) \approx 17 \times 10^{-3}$ emu/mol y rápidamente decrece para $x > 0,6$. Esta reducción del valor $\chi_{2\text{K}}$ no es monótono pues para $x = 2,0$, $\chi_{2\text{K}}(x)$ presenta un leve incremento respecto al valor que alcanza en muestras con concentraciones próximas ($x = 1,5$ y $2,5$), como se ve en el detalle de la figura 3.3.

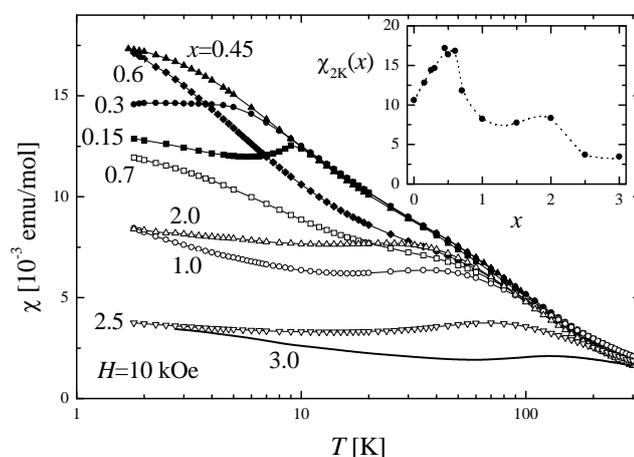


Figura 3.3: Susceptibilidad magnética $\chi(T)$ de algunas de las muestras de $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ medidas con un campo magnético aplicado $H = 10$ kOe (en escala logarítmica de temperatura). En el detalle se puede observar la variación de la susceptibilidad medida a 2 K, $\chi_{2\text{K}}(x) \equiv \chi(T = 2\text{ K}, x)$.

La desviación respecto de la ley de Curie-Weiss mencionada en el párrafo anterior evoluciona (para $x > 0,7$) de un suave codo alrededor de los 50 K a un máximo ensanchado centrado a una temperatura $T_{\text{max}}^{\chi} \approx 40$ K. A partir de $x = 2$, T_{max}^{χ} aumenta rápidamente, alcanzando el valor $T_{\text{max}}^{\chi} \approx 140$ K en el compuesto CeSn_3 . La posición de este máximo está relacionada con la temperatura característica de “fluctuación de espín”⁴ T_{fs} , [22] por lo que el aumento de T_{max}^{χ} confirma lo visto en la evolución del parámetro de red “a”: $x = 2$ marca la evolución al estado de valencia intermedia.

⁴La temperatura de fluctuación de espín, T_{fs} , es la que separa el régimen en que se puede observar momento magnético localizado, $T > T_{\text{fs}}$, del régimen de bajas temperaturas en el que el momento fluctúa rápidamente respecto a las fluctuaciones térmicas y se promedia a cero. [21] Para temperaturas mayores a T_{fs} se observa un comportamiento de tipo Curie-Weiss en $\chi(T)$, mientras que a bajas temperaturas $\chi(T)$ satura a un valor constante. Las temperaturas características T_{fs} y T_{K} no son equivalentes.

Determinación de T_N a partir de la variación de la energía interna magnética

Cuando la transición antiferromagnética está claramente definida (como ocurre en el compuesto estequiométrico CeIn_3) la temperatura de transición se define sin ambigüedad en las cercanías del máximo de la curva medida. Éste no es el caso de las curvas para concentraciones $x = 0,25, 0,3$ y $0,37$, en las que $\chi(T)$ sólo presenta un cambio de pendiente a bajas temperaturas. Para definir T_N en esta situación se recurre a la “susceptibilidad energética” χT ,⁵ cuya variación está relacionada con cambios de la energía interna magnética.[23] Entonces la transición de fase, asociada al máximo del calor específico magnético C_{mag} , puede ser asociado con el máximo de $d(\chi T)/dT$. Este método nos permitió definir la temperatura de transición T_N tabulada en el cuadro 3.1 (ver al final de la sección de resultados). Luego compararemos los valores obtenidos con dependencias características del calor específico electrónico medido.

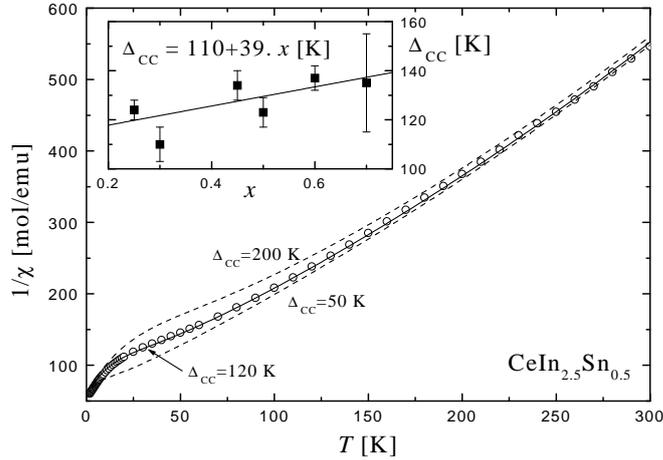


Figura 3.4: Resultados de susceptibilidad magnética para la muestra $x = 0,5$, en la representación $\chi^{-1}(T)$ vs. T . La línea continua surge del ajuste de los datos empleando la ecuación 3.1 en el caso de un campo cristalino con simetría cúbica. Las líneas de trazos corresponden a la misma fórmula con distinto parámetro de campo cristalino. Inserto en el gráfico pueden observarse los valores de $\Delta_{\text{CC}}(x)$ obtenidos para $x \leq 0,7$, junto a un ajuste lineal que permite extrapolar $\Delta_{\text{CC}}(x = 0) \approx 110$ K.

Ajuste de la separación de los niveles por efecto del campo cristalino Δ_{CC}

A partir de la evolución de $\chi(T)$ se puede calcular la separación de los niveles $\Gamma_7 - \Gamma_8$ (Δ_{CC}) debida a los efectos del campo cristalino (CC). Para ello, consideramos

⁵La relación entre la susceptibilidad $\chi(T)$ y la energía interna magnética U_{mag} puede escribirse de la forma $\chi(T)T/C \sim 1 - |U_{\text{mag}}|$, donde C es la constante de Curie. La derivada $d[\chi(T)T]/dT$ está relacionada entonces con el calor específico magnético, que presenta un máximo a la temperatura de transición, ver la referencia [23].

la ecuación:

$$\chi(T) = \frac{\chi_{CC}(T)}{1 + \lambda\chi_{CC}(T)} + \chi_0, \quad (3.1)$$

que además del CC considera la presencia de un campo molecular λ y de una contribución independiente de la temperatura, χ_0 . χ_{CC} representa la susceptibilidad debida al campo cristalino calculada a partir de la expresión de Van Vleck, ver por ejemplo la referencia [24]. En la figura 3.4 se presenta el ajuste de la muestra con $x = 0,5$ en el rango $10 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$, del cual se obtienen los parámetros $\Delta_{CC} = 120 \text{ K}$, $\chi_0 = -5,1 \times 10^{-4} \text{ emu/mol}$ y $\lambda = 55 \text{ mol/emu}$. Hemos incluido además las curvas de campo cristalino correspondientes a $\Delta_{CC} = 50 \text{ K}$ y $\Delta_{CC} = 200 \text{ K}$, con los mismos valores de los parámetros χ_0 y λ ya mencionados, las cuales muestran claramente una falla en la descripción de la curvatura alrededor de los 50 K. Esta comparación resalta la robustez del ajuste realizado. A medida que x aumenta, la curvatura de $\chi^{-1}(T)$ se hace más pronunciada y la fórmula sencilla que estamos considerando deja de describir los datos. En el detalle de la figura 3.4 se presenta la evolución de $\Delta_{CC}(x)$, acompañada de las correspondientes barras de error del ajuste. En todos los casos este error es del orden de los 10 K, salvo para $x = 0,7$ donde la curvatura antes mencionada se hace más importante, indicando el límite donde el ajuste es adecuado. Los datos de $\Delta_{CC}(x)$ tienen una pequeña pendiente, extrapolando a $\Delta_{CC}(x = 0) \approx 110 \text{ K}$. Este valor es próximo al valor obtenido en experimentos de dispersión de neutrones en CeIn_3 : $\Delta_{CC}(x = 0) \approx 12 \text{ meV} = 130 \text{ K}$. [5] El parámetro de campo cristalino $\Delta_{CC} > 0$ implica que Γ_7 es el doblete fundamental, de acuerdo a los resultados de calor específico que presentaremos en la próxima sección.

Respecto a los otros parámetros empleados en el ajuste, para todas las muestras obtenemos $\chi_0 \sim -10^{-4} \text{ emu/mol}$ y $\lambda \sim 50 \text{ mol/emu}$. Los valores de $\chi_0(x)$ son comparables en orden de magnitud a los tabulados para el sistema $\text{LaIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ y de igual signo. [10] A partir de $\lambda \approx 50 \text{ mol/emu}$ obtenemos $\Theta_{CW} = C\lambda = 40 \text{ K}$, también próximo a los valores reportados en la literatura dentro de este rango de concentraciones. [10] Los valores $\Theta_{CW} > 0$ son coherentes con el hecho de que el orden a bajas temperaturas sea AF. Sin embargo, debe recordarse que el efecto Kondo también produce la aparición de una contribución que puede ser descrita mediante un término λ . En este sistema, el valor de Θ_{CW} aproximadamente constante puede resultar de una combinación de ambos efectos.

Finalmente, recalamos la importancia que tiene el determinar en este sistema la separación Δ_{CC} a partir de $\chi(T)$. En general, el ajuste de $\chi(T)$ en policristales no es un buen método para evaluar Δ_{CC} . Sin embargo, en el CeIn_3 la determinación de Δ_{CC} a partir del método más directo, experimentos de dispersión de neutrones, no es tarea sencilla debido a la gran sección eficaz de captura que tiene el In.

3.1.3. Calor específico

En la figura 3.5 presentamos los resultados del calor específico de las aleaciones comprendidas en la región antiferromagnética ($x \leq 0,7$) en la representación

$C_{\text{el}}(T)/T$ vs. T (en escala logarítmica).⁶ La muestra con concentración $x = 0,15$ presenta un salto en C_{el} a la temperatura de Néel: $\Delta C_{\text{el}}(T_{\text{N}}) \approx 12 \text{ J/mol K}^2$, que coincide con lo esperado para una transición de tipo campo medio en el caso de un estado fundamental doblete. A medida de que x aumenta, la transición se ensancha (para $x = 0,25, 0,3$ y $0,37$) y entonces (para $x = 0,41, 0,45, 0,47, 0,5$ y $0,55$) el salto ΔC_{el} se hace muy pequeño pero seguido (a $T > T_{\text{N}}$) por una larga cola logarítmica. Para la concentración $x = 0,6$ no se observa transición dentro del rango accesible de temperaturas en nuestra medición; sin embargo, las mediciones realizadas a menor temperatura confirman la existencia de una transición magnética a $T_{\text{N}} = 0,40 \text{ K}$,^[25] como veremos en la sección 3.1.5. Por encima de T_{N} la muestra $x = 0,6$ tiene un comportamiento logarítmico de $C_{\text{el}}(T)$ en más de una década en temperatura, y puede ser descrito por una funcionalidad simple $C_{\text{el}}(T)/T = 0,49 \log(16/T) \text{ J/mol K}^2$. La muestra $x = 0,7$ también tiene una dependencia logarítmica, pero se aplanan levemente a bajas temperaturas. También incluimos en la figura 3.5 los datos de la muestra con $x = 1$ para mostrar el rápido decrecimiento de $C_{\text{el}}(T \rightarrow 0)/T$.

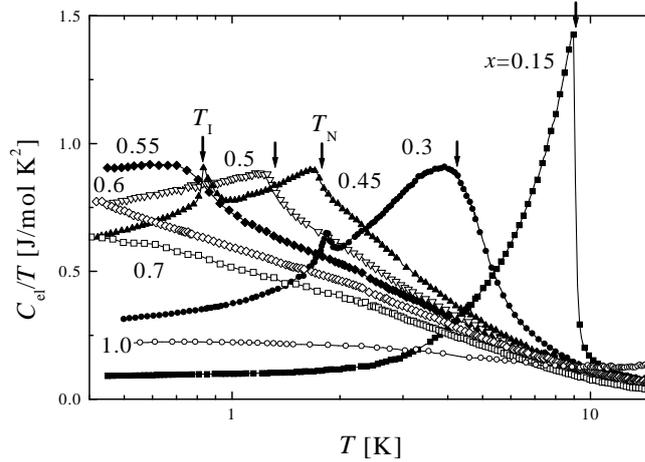


Figura 3.5: Calor específico electrónico de las muestras con $x \leq 1$ en una escala logarítmica de temperatura. Las flechas indican la posiciones de las transiciones magnéticas.

Por debajo de T_{N} el calor específico sufre fuertes modificaciones a medida de que x aumenta. Para analizar estos resultados se considera la contribución de los *magnones* AF al calor específico de bajas temperaturas:⁷

⁶Los datos son presentados luego de haberles sustraído la contribución debida a fonones. Ésta puede ser estimada a partir de una referencia no magnética de igual fórmula unidad, reemplazando el Ce por un elemento de masa similar, por ejemplo La. En el caso del $\text{Ce}(\text{In},\text{Sn})_3$ con $x < 1$, esta contribución se estima mediante el calor específico del LaIn_3 (los datos de este compuesto fueron tomados de la referencia [12]). En los próximos capítulos discutiremos más en detalle la contribución de fonones al calor específico.

⁷Los magnones son las excitaciones al estado fundamental ordenado magnéticamente. En el caso de orden FM, a $T \ll T_{\text{C}}$ la contribución al calor específico es $C_{\text{mag}} \propto T^{3/2}$. Esta dependencia funcional puede diferenciarse de $C_{\text{mag}} \propto T^3$ en el caso AF, ver la ecuación 3.2, por lo que $C_{\text{P}}(T)$

$$C_{\text{mag}}(T) = c_a N k_B \left(\frac{k_B T}{2 \mathcal{J}' S} \right)^3 = \delta_{\text{AF}} T^3, \quad (3.2)$$

donde c_a es una constante que depende de la estructura cristalina, \mathcal{J}' es la constante de intercambio y S es la magnitud del momento magnético.[26] En general, la anisotropía modifica la dependencia de la ecuación 3.2. Esto parece ocurrir en la muestra $x = 0,15$, cuyo calor específico entre 0,5 y 5 K puede ser descrito por la funcionalidad $C_{\text{el}}/T = \gamma + \delta_{\text{mag}} T^2 \exp(-\Delta_{\text{mag}}/T)$, con $\Delta_{\text{mag}} \approx 4$ K. La aparición del término exponencial está relacionado con la existencia de un “gap” en el espectro de magnones.[23, 27] La muestra $x = 0,3$ tiene una dependencia $C_{\text{el}}/T \propto \delta_{\text{mag}} T^2$ en el rango $0,5 \text{ K} < T < 1,45 \text{ K}$ que se rompe debido a la aparición de un pico en el calor específico a la temperatura característica $T_1 = 1,84 \text{ K}$. Este pico en el calor específico se observa además para $x = 0,37, 0,41$ y $0,45$, no pudiendo ser detectado (dentro de nuestro rango de medición) para $x = 0,25$ y $x = 0,5$. Respecto a la dependencia a bajas temperaturas, para $x > 0,41$ se observa que $C_{\text{el}}/T \propto \delta_{\text{mag}} T$ para $T < T_N$. Cabe mencionar que la contribución debida a magnones AF (sin anisotropía) de la forma $C_{\text{mag}} \propto T^3$ debe cumplirse para $T \ll T_N$. A pesar de que en este análisis no se cumple esta condición, las marcadas desviaciones respecto del comportamiento T^3 están relacionadas con un cambio de las características del estado fundamental del sistema. Esto puede ser observado en numerosos sistemas en base a Ce.

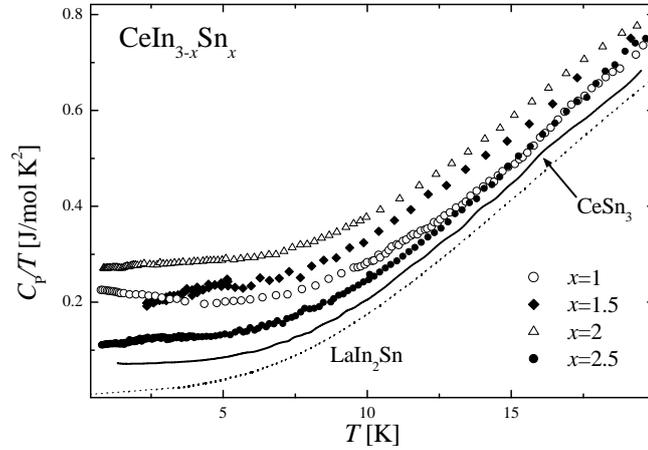


Figura 3.6: Calor específico total C_P/T vs. T de las muestras con concentraciones $x \geq 1$ y del CeSn_3 (tomado de la referencia [28]). Se incluyen además los datos correspondientes al LaIn_2Sn que sirve de referencia de fonones en este rango de concentración.

El calor específico total de las muestras con $x \geq 1$ se presenta en la figura 3.6 junto con los datos correspondientes a la muestra LaIn_2Sn . El calor específico de esta muestra sirve de referencia a la contribución de fonones en este rango

brinda un método para discriminar entre uno y otro tipo de orden magnético.[26]

de concentraciones. En esta región, $C_P(T)/T$ a bajas temperaturas alcanza valores menores que en las mediciones correspondientes a la región rica en In (ver la figura 3.5). Hay también un “achataamiento” de las curvas a bajas temperaturas que indican la recuperación del comportamiento tipo líquido de Fermi en este rango de concentraciones (aunque en $x = 1$ aún existe un suave aumento por debajo de 5 K). El coeficiente de Sommerfeld experimenta un máximo en esta región para $x = 2$, $\gamma(x = 2) = 270 \text{ mJ/mol K}^2$ y luego decrece en forma monótona hasta $\gamma(x = 3) = 73 \text{ mJ/mol K}^2$ para el CeSn_3 .^[28] Estos valores de γ concuerdan con los valores reportados en la literatura,^[12] aunque allí no se dan precisiones sobre el comportamiento en función de T . Vale la pena analizar la temperatura de Kondo que se obtiene al emplear la fórmula $\gamma \propto 1/T_K$, ver la sección 1.2.2. Para la muestra $x = 1$ vale $\gamma(x = 1) = 220 \text{ mJ/mol K}^2$ que corresponde a $T_K(x = 1) = 40 \text{ K}$, para $x = 1,5$ obtenemos $T_K(x = 1,5) = 45 \text{ K}$, mientras que $T_K(x = 2) = 32 \text{ K}$. Esta disminución aparente de T_K , a pesar de que la hibridización aumenta cuando x crece, puede ser debida a la evolución del sistema a un estado fundamental de valencia intermedia.

3.1.4. Resistividad eléctrica

En la figura 3.7 se presenta la resistividad eléctrica de las muestras estudiadas. Para mostrar más claramente los datos, se presentan las mediciones normalizadas de la forma $(\rho(T) - \rho_{170\text{K}})/(\rho_{70\text{K}} - \rho_{170\text{K}})$ para $x \leq 0,7$ en la Fig. 3.7-a, y en una representación normalizada a 280 K, $\rho(T)/\rho_{280\text{K}}$, para $x \geq 1$ en la figura 3.7-b (los datos correspondientes al CeIn_3 y el CeSn_3 fueron tomados de las referencias [12] y [6], respectivamente). Las características más destacadas que pueden ser extraídas de $\rho(T)$ son: **i)** la transición de orden magnético observada en el rango $0 \leq x < 0,6$; **ii)** un máximo en $\rho(T)$ a la temperatura T_{max}^ρ que decrece desde 55 K para $x = 0$ hasta 20 K a $x = 0,45$ y luego aumenta para $x > 0,7$; **iii)** un mínimo a $T \approx 200 \text{ K}$ que resulta de la disminución de la dispersión entre electrones (electrón-CC) y el aumento de la dispersión de los electrones con las vibraciones de la red (es decir, fonones).

Como puede observarse en la figura 3.7-a, las curvas de resistividad normalizada de las muestras con $x \leq 0,7$ se unen en una dependencia común a alta temperatura. Aún más, esta dependencia común se extiende por encima de los 20 K, entre los respectivos máximos a $T = T_{\text{max}}^\rho$ y temperatura ambiente. Este hecho indica la existencia de un mecanismo de dispersión (scattering) común en este rango de concentraciones y una contribución similar de la dispersión debida a fonones. A bajas temperaturas,⁸ la transición antiferromagnética se caracteriza por una región de temperaturas alrededor de T_N donde $\rho(T)$ tiene pendiente negativa, seguida de la típica disminución de la resistividad en la fase ordenada. Este efecto se suaviza para

⁸A bajas temperaturas ($T < 6 \text{ K}$) la pequeña segregación de In-Sn mencionada en la sección 3.1.1 produce una señal superconductor extrínseca. Cabe destacar que, a pesar de que ambos elementos tienen temperaturas críticas superconductoras $T_{\text{SC}} \approx 3 \text{ K}$, sus aleaciones y materiales amorfos que los tienen como constituyentes pueden mostrar temperaturas críticas superiores a los 6 K.^[29] Esta señal fue suprimida empleando un campo magnético de $H = 10 \text{ kOe}$, que tiene poca influencia sobre el orden magnético.

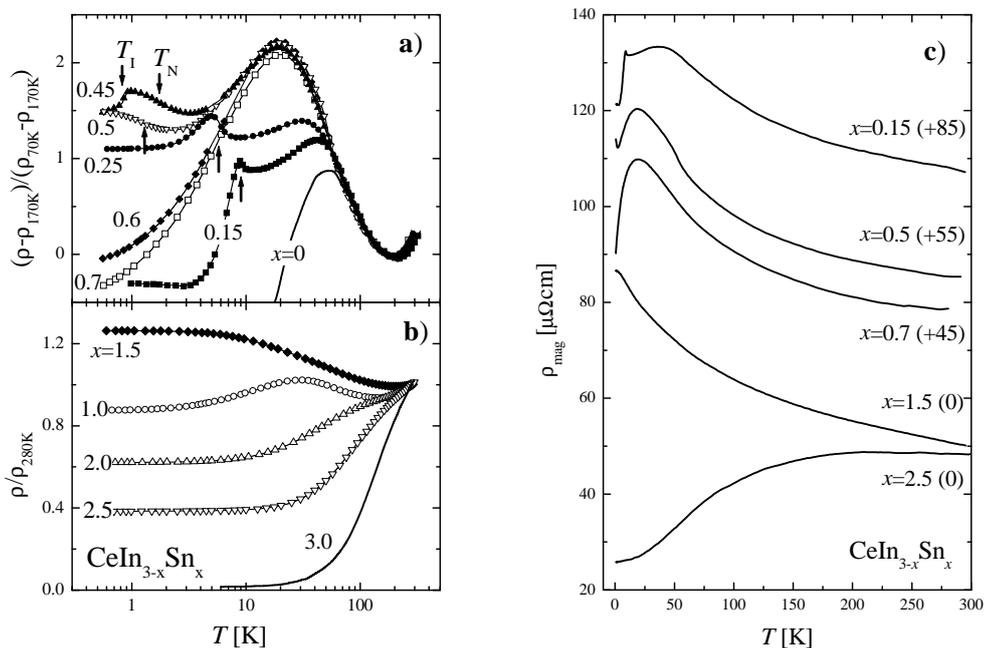


Figura 3.7: Curvas de resistividad eléctrica en función de T de algunas de las muestras de $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ medidas. En el panel **a)** (superior izquierdo) se presenta $\rho(T)$ para concentraciones $x \leq 0,7$ empleando una doble normalización a 70 K y 170 K. Las flechas indican la posición de las transiciones magnéticas. En el panel **b)** (inferior izquierdo) se presenta $\rho(T)$ normalizada a 280 K para $x \geq 1$. Notar la escala logarítmica de la temperatura del panel izquierdo. En el panel **c)** (derecho) se presenta la contribución magnética a la resistividad. Por claridad, se desplazaron las curvas en forma arbitraria: junto a cada curva, se indica entre paréntesis la magnitud del desplazamiento.

la concentración $x = 0,25$ y es superado por una caída brusca de la resistividad debida a otra transición a la temperatura $T = T_I$ en las muestras $x = 0,3, 0,37, 0,41$ y $0,45$. Alrededor de T_I hemos podido observar histéresis en la resistividad que, junto al pico en el calor específico ya mencionado, indican que T_I está asociada a una transición de primer orden (TPO). La transición de fase a $T = T_I$ no se detecta en la muestra $x = 0,5$ dentro de nuestra ventana experimental de temperaturas ($T > 0,5$ K). En cambio, se observa un aumento continuo de $\rho(T)$ hasta la temperatura más baja, el cual nuevamente asociamos al orden AF. Para las muestras con $x = 0,6$ y $0,7$, $\rho(T)$ decrece monótonamente desde su máximo común a 20 K, con una clara tendencia hacia una ley de potencias: $\rho(T) = \rho_0 + AT^n$, donde $n \approx 1$.

A mayores concentraciones de Sn, $x \geq 1$, el máximo de $\rho(T)$ a T_{\max}^ρ se desplaza nuevamente a temperaturas más altas: $T_{\max}^\rho = 30$ K para $x = 1$. Para las muestras con $x = 2, 2,5$ y 3 no se observa un máximo en la resistividad (ver la figura 3.7-b); esto es debido a la contribución de fonones que crece en forma lineal a altas temperaturas.

La evolución de $\rho(T)$ cambia súbitamente a $x = 1,5$, donde $\rho(T)$ tiene pendiente negativa en todo el rango de temperaturas estudiado. Este comportamiento tan particular fue reportado con anterioridad en la literatura, pero en un rango menor de temperaturas.[12, 13] A bajas temperaturas, la resistividad puede ser descripta por la expresión $\rho(T) = \rho_0[1 - (T/T_K)]^2$ con $T_K \approx 50$ K, según lo propuesto por un mecanismo de dispersión tipo impureza de Kondo.[30]

A fin de evaluar el comportamiento de alta temperatura, hemos estimado la contribución magnética a la resistividad, ρ_{mag} , que presentamos en la figura 3.7-c.⁹ A bajas concentraciones, este nuevo análisis no modifica sustancialmente los resultados ya mencionados, salvo la posición de los máximos de $\rho(T)$ que se desplazan levemente a menor temperatura. Sin embargo, en el extremo rico en Sn la sustracción de la contribución de fonones permite observar un máximo en ρ_{mag} que se desplaza a mayor temperatura al aumentar x . La posición del máximo T_{max}^ρ está tabulada en el cuadro 3.1.

3.1.5. Evidencia de un comportamiento tipo NFL en el $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$: mediciones a muy bajas temperaturas

Los resultados de calor específico y resistividad presentados hasta ahora son evidencia de que en las proximidades de la concentración crítica a la cual desaparece el orden magnético existe un comportamiento anómalo. Éste se refleja en la funcionalidad logarítmica de $C_{\text{el}}(T)/T$ (figura 3.5) y en la dependencia casi lineal que se observa en $\rho(T)$ (figura 3.7). Sin embargo, el rango de temperaturas en el cual presentamos dichos datos es reducido, siendo necesario obtener mediciones a temperaturas menores. Estas mediciones fueron realizadas en el Instituto Max Plank de Dresden (Alemania) por J. Custers y P. Gegenwart (mediciones de $\rho(T)$), y T. Cichorek ($C_{\text{P}}(T)$), y presentadas en la referencia [25].

En la figura 3.8 se presentan los datos de calor específico en escala logarítmica de temperatura para las muestras con $x = 0,6$ y $0,7$. Las mediciones, representadas por las curvas llenas, muestran un importante aumento de C_{P}/T hacia bajas temperaturas debido a la contribución cuadrupolar nuclear del In.¹⁰ Con símbolos se representan los datos de los que se ha sustraído la contribución nuclear. Para la muestra $x = 0,6$ puede verse la cola logarítmica de altas temperaturas que evoluciona hacia bajas temperaturas en una anomalía similar a la observada en la muestra $x = 0,55$ (ver la figura 3.5). Esta anomalía está asociada a la transición antiferromagnética, con $T_{\text{N}}(x = 0,6) \approx 0,4$ K. En la muestra $x = 0,7$ no se observa anomalía alguna. Sin embargo, el comportamiento logarítmico observado a tempe-

⁹El cálculo de $\rho_{\text{mag}}(T)$ fue realizado en dos pasos. El primero consistió en transformar nuestras mediciones de resistencia a resistividad. Como se mencionó en el capítulo dedicado a “técnicas experimentales”, no nos fue posible determinar con precisión el factor geométrico para el cálculo de ρ a partir de la resistencia medida R . Por ello normalizamos nuestras mediciones con los valores de resistividad a $T = 290$ K tabulados en la referencia [12]. Para el segundo paso, la resta de la contribución de fonones, estimamos $\rho_{\text{fonón}}(T)$ a partir de los datos de la literatura de correspondientes al LaIn_3 y LaSn_3 . [12]

¹⁰Esta contribución puede ser descripta como una anomalía de Schottky,[26] que discutiremos en más detalle en el capítulo 5. El comportamiento de “altas” temperaturas de una anomalía de Schottky es $C_{\text{P}} \propto T^{-2}$.

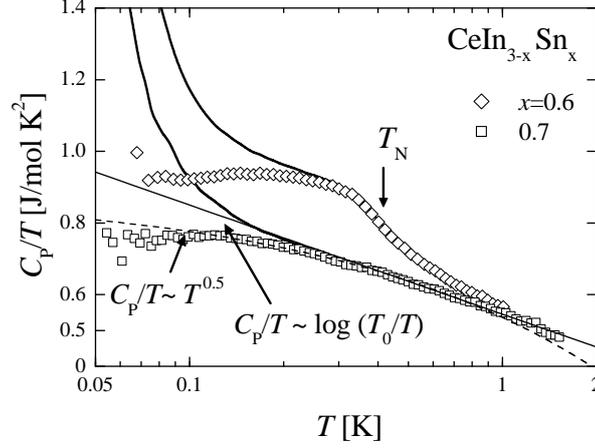


Figura 3.8: Calor específico a muy bajas temperaturas de las aleaciones $x = 0,6$ y $0,7$. Con líneas llenas se presentan las curvas experimentales. Los símbolos muestran la contribución electrónica C_{el}/T obtenida al sustraer la contribución nuclear a C_P/T . Se presentan además el ajuste $C_P/T \propto -\log T$ y $C_P/T \propto -\sqrt{T}$ a la curva de $x = 0,7$. La gráfica fue tomada de la referencia [25].

raturas mayores satura suavemente. La dependencia de $C_P(T)$ puede ser descrito cualitativamente por una funcionalidad del tipo $C_P/T \propto \gamma_0 - \alpha\sqrt{T}$, según se espera observar en un PCC antiferromagnético tridimensional.[31]

Las curvas de resistividad eléctrica de las muestras alrededor del PCC, cuyas concentraciones son $x = 0,6, 0,65, 0,7$ y $0,8$, se presentan en la figura 3.9 en la representación $\rho(T)/\rho_{300\text{K}}$ vs. T . Nuevamente, puede observarse la transición magnética a $T_N \approx 0,4\text{K}$ en la muestra $x = 0,6$. En la muestra $x = 0,65$ alrededor de $T \approx 0,1\text{K}$ existe un suave cambio de pendiente que podría estar asociado a una transición magnética. Este punto está aún en discusión ya que es muy difícil determinar la presencia de una anomalía en el calor específico debido a una contribución nuclear dominante. De existir dicha transición, el $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ sería el *único* sistema en base a Ce en el que se ha podido registrar la evolución de T_N en *dos órdenes de magnitud*. La muestra $x = 0,7$ no presenta transición magnética y muestra un comportamiento lineal en la resistividad, típico de un NFL. Mediciones realizadas con campo magnético de hasta 180kOe muestran que el comportamiento cuadrático de la resistividad se recupera a bajas temperaturas. Para la concentración $x = 0,8$ puede observarse que $\Delta\rho \propto T^2$ por debajo de $T^* \approx 0,1\text{K}$, según se espera para un líquido de Fermi.

Las dependencias observadas en $C_P(T)$ y $\rho(T)$ de la muestra $x = 0,7$ son muy particulares. Mientras que $C_P/T \propto \gamma_0 - \alpha\sqrt{T}$ corresponde a un PCC antiferromagnético tridimensional, el comportamiento $\Delta\rho \propto T$ corresponde a una situación bidimensional. Esto puede ser descartado en el sistema $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$, pues el Ce está ubicado en un sitio con simetría cúbica y no se espera observar la influencia de anisotropía que justifique la mencionada situación bidimensional.¹¹ Así, sería de esperar que el

¹¹Hay que distinguir aquí dos tipos de anisotropía. Por un lado está la anisotropía relacionada con

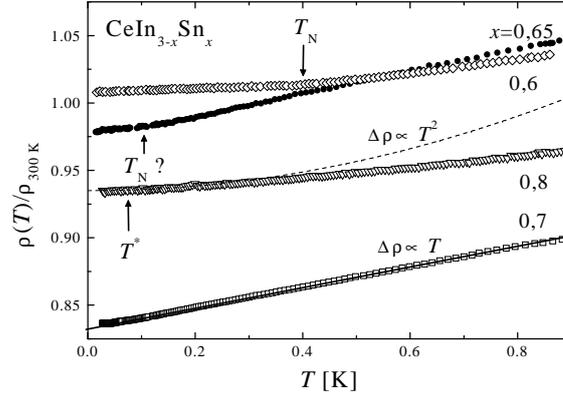


Figura 3.9: Resistividad eléctrica $\rho(T)/\rho_{300\text{K}}$ a muy bajas temperaturas de las aleaciones $x = 0,6$ y $0,65$, $0,7$ y $0,8$. En la muestra $x = 0,6$ se indica el cambio de pendiente asociado con la transición magnética. Los datos de $x = 0,7$ presentan una dependencia $\Delta\rho \propto T$, mientras que a bajas temperaturas la muestra $x = 0,8$ tiene un comportamiento $\Delta\rho \propto T^2$ hasta $T \approx T^*$. La gráfica fue provista por J. Custers.

comportamiento de la resistividad sea $\Delta\rho \propto T^{3/2}$, como se observa en el CeIn_3 bajo presión.[17] El desorden presente en las proximidades del PCC debido a la aleación no podría justificar un exponente $n < 1,5$. Según lo descrito en la referencia [25], sería de esperar que el desorden establezca el exponente de $\rho(T)$ en $n = 1,5$. [33] Estos puntos contradictorios podrían implicar que la imagen provista por la descripción convencional de NFL alrededor de un PCC no es aplicable al $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$.

3.2. Discusión

De lo expuesto en el apartado 3.1 podemos diferenciar claramente dos zonas en el diagrama de fases del $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$, cada una de ellas ubicada en la vecindad de los compuestos estequiométricos ($x = 0$ y $x = 3$). En la región rica en Indio la transición antiferromagnética presente en el CeIn_3 a $T_N = 10,2\text{K}$ es suprimida al aumentar la concentración de Sn. La supresión total del orden magnético ocurre a la concentración crítica $x_c \approx 0,65$, alrededor de la cual se observa el comportamiento tipo NFL. Para $x > 1$, el sistema muestra una paulatina evolución a un estado fundamental donde se pueden identificar fluctuaciones de carga. En la muestra $x = 2$ se observan las dependencias en temperatura usualmente asociadas a la valencia intermedia. En el esquema general de esta tesis, la región de mayor interés es la correspondiente a $x \leq 1$, que discutiremos a continuación. Dejaremos para el final de la discusión la región $x > 1$, haciendo hincapié en la muestra con $x = 1,5$.

el intercambio en las distintas direcciones que podría justificar una situación bidimensional como la mencionada. La existencia de esta anisotropía fue empleada para justificar el comportamiento del sistema ortorrómbico $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ [32] cerca del PCC. Por otro lado está la anisotropía debida, por ejemplo, al campo eléctrico cristalino. Este segundo tipo de anisotropía puede justificar la presencia de un “gap” en el espectro de magnones, según lo observado en el $\text{CeIn}_{2,85}\text{Sn}_{0,15}$.

x	T_N (T_{\max})	T_I	T_{\max}^{ρ}	T_{\max}^X	γ	T_K
0	10,2 ($\sim 10,2$) [12]	-	45 [12]	-	~ 45 [12]	*
0,15	9,1 (9,1)	-	36	-	86	2,7
0,25	5,8 (5,3)	-	28	-	280	*
0,3	4,2 (3,9)	1,84	22,5	-	300	5
0,37	3 (2,4)	2,07	19,5	-		*
0,41	2,1 (1,97)	1,57	*	-	490	*
0,45	1,74 (1,67)	0,84	19,5	-	510	9,6
0,47	1,58 (1,49)	-	*	-		*
0,5	1,31 (1,24)	-	19,5	-	730	11,3
0,55	0,83 (0,67)	-	*	-	860	*
0,6	0,4 (0,2) [25]	-	18,5	-		16,8
0,65	0,1? (*?) [25]	-	*	-	*	*
0,7	-	-	19,5	-	700	24,5
0,8	-	-	*	-	350	*
1	-	-	27	35	220	45
1,5	-	-	-	32	200	40
2	-	-	92	24	270	-
2,5	-	-	210	70	110	-
3	-	-	> 300 [6]	140 [6]	73 [28]	-

Cuadro 3.1: Resumen de los valores que surgen del análisis de los datos presentados en la sección de resultados. Las distintas temperaturas son presentadas en K y γ en mJ/mol K². Un guión (-) indica que esa cantidad no es observable, mientras que con un asterisco (*) se indica que el dato no está disponible.

3.2.1. Evolución de $T_K(x)$: cálculo de la entropía

La evolución de la temperatura de Kondo en un diagrama de fases puede ser estimada de distintas mediciones, tanto termodinámicas como de transporte. Sin embargo, la entropía es la que aporta información más fácil de interpretar en este contexto. La *entropía total* del sistema $S(T)$ se calcula a partir del calor específico:

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_P(t)}{t} dt. \quad (3.3)$$

Reemplazando C_P por C_{el} se puede calcular la contribución S_{el} a la entropía total.

En la figura 3.10 presentamos la entropía del sistema electrónico $S_{el}(T)$ de algunas muestras con $x \leq 1$. A bajas concentraciones de Sn la transición AF a la temperatura T_N resulta en un cambio de pendiente en $S_{el}(T)$, de acuerdo a lo esperado en una transición de segundo orden. Para $x = 0,15$ la entropía justo por encima de T_N es $S_{el}(T_N, x = 0,15) = 0,8 R \ln 2$. Este valor puede ser comparado con $S_{el}(T_N, x = 0) \approx 0,87 R \ln 2$, obtenido por Elenbaas *et al.* para el CeIn₃. [12] Recordemos que para un sistema de dos niveles la entropía esperada es $R \ln 2$, por lo que estos resultados indican que el doblete Γ_7 está involucrado en el orden magnético a bajas temperaturas (es decir, es el fundamental). La pequeña diferencia que hay entre el valor obtenido y el esperado, $R \ln 2$, puede deberse al efecto del apantallamiento de

Kondo. A medida de que x aumenta la transición se desdibuja (de acuerdo a lo visto en la mediciones de calor específico), lo que provoca que el cambio de pendiente de $S_{\text{el}}(T)$ en $T = T_N$ sea cada vez más suave. A menor temperatura la transición de primer orden se manifiesta como un leve salto de entropía debido a la pequeña cantidad de grados de libertad involucrados en esta transición.¹²

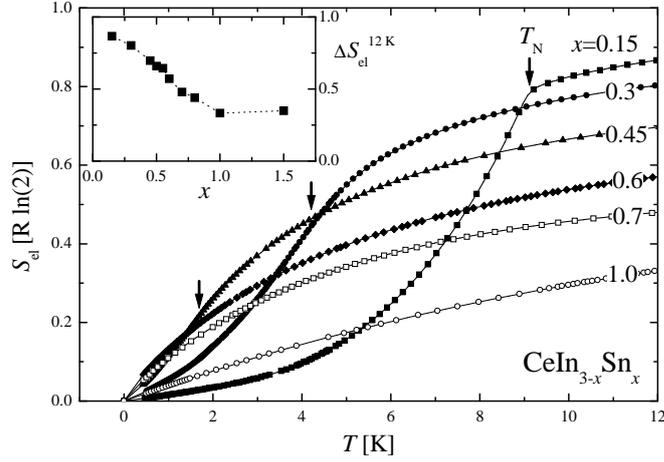


Figura 3.10: Entropía electrónica normalizada para las muestras con $x \leq 1$. Se grafica también $\Delta S_{\text{el}}^{12\text{K}}(x)$ entre $x = 0,15$ y $1,5$. Este valor es empleado para estimar la temperatura de Kondo (ver el texto). Las flechas indican la posición de T_N .

La entropía que se colecta a una temperatura fija por encima de T_N (por ejemplo, 12 K) disminuye casi linealmente con la concentración x . Esto puede ser interpretado como un aumento de la temperatura (energía) característica de Kondo $T_K(x)$ que promueve grados de libertad a mayor temperatura. Para estimar la evolución de $T_K(x)$ hemos calculado la cantidad $\Delta S_{\text{el}}^{12\text{K}} \equiv S_{\text{el}}(T = 12 \text{ K})$, mostrado en el gráfico inserto en la figura 3.10 (en unidades de $R \ln 2$). Entre $x = 0,15$ y $x = 1$, $\Delta S_{\text{el}}^{12\text{K}}(x)$ disminuye continuamente desde $0,87 R \ln 2$ hasta $0,33 R \ln 2$. Estos valores de $\Delta S_{\text{el}}^{12\text{K}}$ corresponden, si tenemos en cuenta el modelo de Desgranges y Schotte para una impureza de Kondo,[34] a $T_K(x = 0,15) \approx 3 \text{ K}$ y $T_K(x = 1) \approx 45 \text{ K}$ (ver la tabla 3.1). Este resultado muestra la gran variación de la temperatura de Kondo al pasar de la fase magnéticamente ordenada a la no ordenada, de acuerdo a lo esperado en el diagrama de Doniach.[35] En el gráfico hemos incluido el valor $\Delta S_{\text{el}}^{12\text{K}}(x = 1,5)$ correspondiente a una temperatura $T_K(x = 1,5) \approx 40 \text{ K}$. El comportamiento casi constante entre $x = 1$ y $x = 1,5$ no es de esperar en un diagrama tipo Doniach. Este valor anómalamente bajo de $T_K(x = 1,5)$ podría deberse a la contribución extra a 12 K del cuadruplete excitado Γ_8 a causa de su ensanchamiento. Aún así, el valor calculado a partir de la entropía es muy próximo al valor obtenido del ajuste de la resistividad de bajas temperaturas.

¹² Para $x = 0,45$ podemos estimar en $\Delta S_{\text{el}}(T_1) \approx 2,5 \times 10^{-3} R \ln 2$ el salto de entropía debido a la transición de primer orden.

3.2.2. Las transiciones magnéticas en T_N y T_I

Hemos visto que la sustitución de alrededor del 20% de In por Sn en el CeIn_3 resulta en la desaparición del orden magnético AF presente en este compuesto. La temperatura de orden T_N y las características de la transición evolucionan en forma compleja, incluso apareciendo en la fase ordenada una segunda transición, esta vez de primer orden.

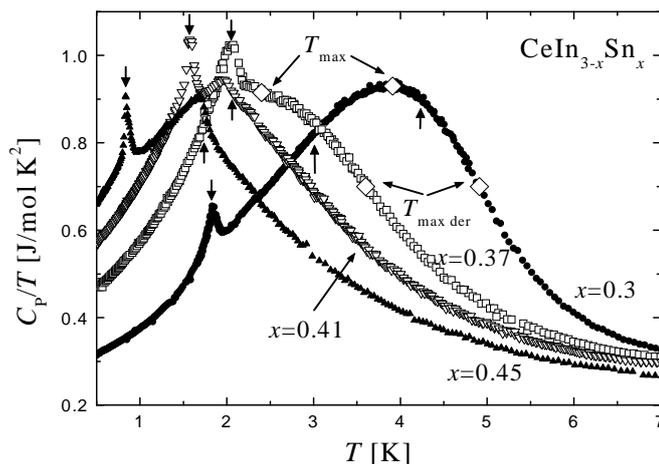


Figura 3.11: Comparación de C_p/T de las muestras $x = 0,3, 0,37, 0,41$ y $0,45$ en las que puede observarse las transiciones de fase a T_N (\uparrow) y T_I (\downarrow). Se indican con rombos (\diamond) la posición de la “máxima pendiente” y el “máximo C_p/T ”, según se explica en el texto.

Como criterio, hemos definido la temperatura de transición T_N mediante el máximo de $d(\chi T)/dT$. Este criterio puede ser empleado para las muestras con $x \leq 0,37$, pues a mayor concentración de Sn la transición se localiza por debajo del límite inferior de medición del magnetómetro (ver la sección 2.3.1). En el resto de las muestras se debe emplear el calor específico para definir la transición. Es por ello que en la figura 3.11 se comparan la posición de $T_N(x)$ con dos criterios distintos para definir T_N a partir del calor específico. El primer criterio que llamamos “de máxima derivada” (en módulo, pues la transición ocurre con pendiente negativa de $d[C_p(T)/T]/dT$) está asociado a una construcción del tipo campo medio para definir la temperatura de transición y por el cual determinamos la temperatura “ $T_{\text{max der}}$ ”. El otro criterio que puede ser empleado es el de “máximo C_p/T ” que define la temperatura “ T_{max} ”, y está relacionado con la máxima variación de la energía interna (es decir, $C_p(T)/T = (1/T)dE_{\text{total}}/dT$). Con rombos (\diamond) se indican en la figura 3.11 las posiciones de “ T_N ” estimadas con dichos criterios. Claramente existen diferencias entre dichas posiciones y la localización de T_N , según la definición dada en la sección 32, indicada con una flecha (\uparrow). Estas diferencias pueden ser interpretadas como el error cometido al definir T_N . Esta incerteza es muy pequeña para $x \leq 0,15$, pues la transición conserva las características tipo campo medio. Sin embargo, como se mostró en la figura 3.5, para $x > 0,15$ la transición AF evoluciona a una transición

ancha, con forma de campana. Las causas del ensanchamiento en la transición parecen estar ligadas a un cambio en la naturaleza de la misma y no a un problema de distribución de concentraciones entre los granos de las muestras policristalinas.¹³

De acuerdo a lo discutido en el párrafo anterior, la definición de T_N a partir de $C_P(T)/T$ podría ser ambigua para $x > 0,37$. Sin embargo, se observa que en dichas muestras los criterios empleados convergen a una misma temperatura, pues la máxima pendiente (negativa) se localiza en un pequeño salto ubicado muy próximo al máximo de $C_P(T)/T$. Esta evolución ha sido representada en el diagrama de fases que presentaremos en la figura 3.14.

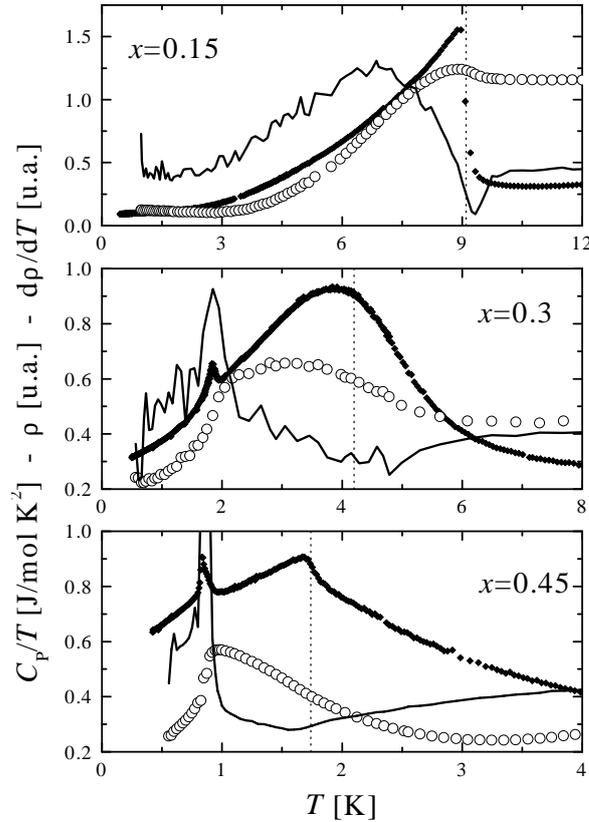


Figura 3.12: Comparación de $C_P(T)/T$ (\blacklozenge), $\rho(T)$ (\circ) y $d\rho(T)/dT$ ($-$) para las muestras $x = 0,15$, $0,3$ y $0,45$. La recta vertical punteada muestra la posición de T_N obtenida del calor específico. La resistividad y su derivada han sido desplazadas y normalizadas para su fácil comparación. Las oscilaciones en $d\rho/dT$ son debidas al ruido de la medición.

Es muy interesante comparar las dependencias del calor específico, la resistividad y su derivada en función de la temperatura de las muestras $x = 0,15$, $0,3$ y $0,45$, presentadas en la figura 3.12. En la muestra $x = 0,15$, $C_P(T)/T$ presenta un comportamiento tipo campo medio con una dependencia similar a la derivada de la

¹³Esta afirmación puede justificarse a partir de la medición misma, debido a la clara transición de primer orden a T_1 .

resistividad $d\rho/dT$, salvo por el mínimo que ésta experimenta en T_N . Un comportamiento similar para $C_P(T)/T$ y $d\rho/dT$ ha sido también observado en el CeIn_3 .^[17] Respecto al mencionado mínimo, éste está asociado a la pendiente negativa observada en $\rho(T)$ alrededor de T_N . Este tipo de comportamiento de la resistividad ha sido observado en compuestos como el PrCu_2Si_2 y la aleación $\text{PrCu}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$ ^[36] y explicado como consecuencia de la apertura de un “gap” en la superficie de Fermi debido al orden antiferromagnético de largo alcance.^[37] La reducción de $\rho(T)$ hacia menor temperatura se debe a la reducción del desorden de espín que puede llegar a enmascarar el aumento debido al “gap”.¹⁴ En el caso de la muestra $x = 0,3$ $C_P(T)/T$ ya no es comparable con $d\rho/dT$, sino con la resistividad. Aún así, la posición del mínimo de $d\rho/dT$ sigue siendo próximo a T_N . Tanto en $x = 0,3$ como para $x = 0,45$, la transición a T_I se evidencia como un pico en el calor específico y en la derivada de la resistividad. Para $x = 0,45$ el calor específico ya no puede ser comparado ni con $\rho(T)$ ni con su derivada, pero sigue siendo válido el criterio de un mínimo en $d\rho/dT$ para estimar T_N .

Los cambios mencionados en la forma de la transición AF a $T = T_N$ coinciden con la aparición a menor temperatura $T = T_I$ de un pico en el calor específico y un salto en la resistividad acompañado por histéresis al ciclar la temperatura. En la figura 3.13 se presentan los datos de calor específico medidos a distintos campos magnéticos y de resistencia eléctrica (R) de la muestra $x = 0,45$. Las mediciones de C_P/T permiten observar los distintos efectos que tiene el campo magnético aplicado sobre las transiciones a T_N y a T_I , suprimiendo la transición AF de segundo orden e incrementando levemente T_I . El aumento de T_I al aplicar campo magnético no puede ser interpretado sin una mejor descripción de dicha transición. Por su parte, la resistividad eléctrica evidencia una histéresis al ciclar la temperatura. Dicha histéresis ha podido ser observada con campos de hasta 40 kOe e incluso en experimentos realizados a temperatura constante en función de campo magnético.

Respecto de la dependencia con concentración de T_I , se puede observar en la figura 3.11 que $T_I(x)$ alcanza su máximo valor para $x = 0,37$ y disminuye levemente para $x = 0,41$. Estas dos muestras resultan de gran importancia, pues permiten asegurar que T_N y T_I no se cruzan ni se solapan, descartando la presencia de un punto tetracrítico en muestras policristalinas, según lo discutido en ^[38]. Además, este hecho permite aventurar que, a pesar de los cambios sufridos por T_N , esta transición permanece como una línea de segundo orden que puede ser suprimida a $T = 0$ (condición necesaria para observar NFL alrededor de un PCC). Para determinar si se producen cambios en el estado magnéticamente ordenado justo por debajo de T_N es necesario realizar mediciones microscópicas.¹⁵

Cabe discutir brevemente el marco en el que puede darse una transición como la observada en T_I . Cuatro indicios nos llevan a concluir que se trata de una TPO

¹⁴A pesar de que este comportamiento no es observado en el CeIn_3 , puede justificarse en la muestra $x \geq 0,15$ pues la sustitución de In por Sn aumenta el número de electrones de conducción.

¹⁵Mediciones de difracción de neutrones serán llevadas a cabo por el Dr. Oliver Stocker del MPI de Dresden. Estas mediciones no son sencillas, por ser necesarios monocristales de volumen importante (varios cm^3) y por la fuerte absorción del In. La muestra monocristalina $x = 0,4$ ya mencionada es la destinada al estudio de esta región.

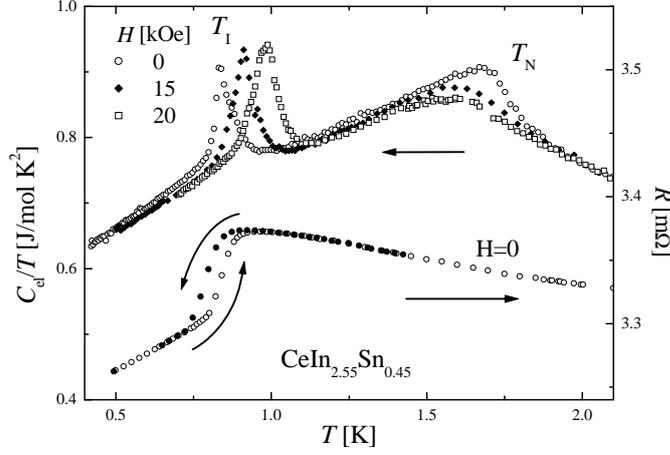


Figura 3.13: Mediciones de calor específico y resistencia eléctrica de la muestra $x = 0,45$. Se pueden observar los efectos del campo magnético sobre las transiciones a las temperaturas T_N y T_I y la histéresis alrededor de T_I .

intrínseca al sistema $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$. **i)** Aunque en teoría en una TPO debería observarse una divergencia infinita del calor específico,¹⁶ en un caso experimental esto no ocurre por varias razones, entre ellas la inhomogeneidad de la muestra y el tamaño finito. Así, las TPO resultan en un pico más o menos angosto de acuerdo a las características de la muestra (ver por ejemplo la transición de primer orden del sistema $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ [39]), similar al observado en nuestro caso. **ii)** La histéresis observada en la resistividad en T_I se debe a sobrecalentamiento o sobreenfriamiento, siempre asociado a una TPO. **iii)** La transición resulta en un “salto” de entropía. Éste es muy difícil de observar debido al ancho de la transición y a los pocos grados de libertad asociados. Cabe destacar que se observan cambios de la temperatura T_I con variaciones muy pequeñas de la concentración de Sn.¹⁷ **iv)** La medición de calor específico realizada en la muestra monocristalina $x = 0,4$ también muestra ambas transiciones a T_N y T_I , con características similares a las observadas en las muestras policristalinas. En la muestra monocristalina el pico está aún mejor definido. Éstos cuatro indicadores, junto con el hecho de no haber observado fases espurias en los análisis por difracción de rayos X, apuntan al carácter intrínseco de la TPO.

La TPO observada puede ser asociada a un cambio en la estructura magnética. Esta afirmación se justifica tanto por la baja temperatura a la que ocurre (que descartaría la posibilidad de una transición estructural) como por el efecto que tiene sobre T_I la aplicación de campo magnético. Podría tratarse de una transición entre dos estados ordenados AF pero con distintos vectores de propagación, como ocurre

¹⁶ Esta divergencia de $C_P(T)$ a la temperatura de transición puede asociarse al calor latente de la transformación de primer orden: el calor entregado a la muestra es empleado en la transformación, sin variar la temperatura de la misma

¹⁷ Ejemplo de esto es la variación de 4% en la concentración de Sn que provoca una disminución en T_I de al menos un 50% entre $x = 0,45$ y $0,47$, donde la TPO ya no es detectada

en el caso del CeRh_2Si_2 , [40] o una transición entre un estado no conmensurado y un estado AF. También cabe mencionar la transición observada en el sistema $\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{Si}_2$ con $x \approx 1$. En este sistema mediciones de NQR del Cu permiten observar una transición entre la fase A del CeCu_2Si_2 y una fase de orden magnético estático. Esta transición es aparentemente provocada por las imperfecciones de la red (debidas en este caso a vacancias de Ce) que actúan como centro de nucleación para el orden AF estático. [41, 42]

3.2.3. Diagrama de fases magnéticas del $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ para $x \leq 1$: ejemplo de sistema Tipo I

Los datos correspondientes a $x \leq 1$ pueden ser resumidos en el diagrama de fases magnéticas del sistema $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ presentado en la figura 3.14. En éste se grafica la evolución de las temperaturas de transición $T_N(x)$ y $T_I(x)$, y las posiciones del máximo, “ T_{max} ”, y de la máxima pendiente del calor específico “ $T_{\text{max der}}$ ”, ver la sección 3.2.2. Inserto en la figura pueden observarse además la posición del máximo de $\rho_{\text{mag}}(T)$, “ T_{max}^ρ ”, y la temperatura de Kondo $T_K(x)$. En el rango $0,2 < x < 0,4$ hay un cambio en la naturaleza de la transición AF que se refleja, por ejemplo, en la diferencia entre $T_N(x)$ y $T_{\text{max}}(x)$. A partir de $x = 0,41$ $T_N(x)$ y $T_{\text{max}}(x)$ coinciden nuevamente, aunque el salto de $C_{\text{el}}(T)/T$ en la transición se hace muy pequeño y seguido de una cola logarítmica. En base a estos cambios se puede identificar una concentración característica x^* en la cual comienzan a observarse efectos relacionados con la cercanía del PCC. Alrededor de x^* $T_N(x)$ presenta un importante cambio de pendiente. Para $x > x^*$ la temperatura de transición evoluciona en forma lineal, $T_N \sim (x_c - x)$, con $T_N \rightarrow 0$ en $x_c \approx 0,65$. A dicha concentración crítica Custers *et al.* [25] encuentran un leve quiebre que asocian a la transición AF. Este hecho es discutible dada la pequeña anomalía observada en la resistividad, ver la figura 3.9. Es poco probable que el calor específico pueda aportar información relevante en este sentido debido a la importante contribución de los núcleos de In a dicha temperatura. Mediciones de expansión térmica podrían aportar información relevante en este contexto. De verificarse la existencia de dicha transición en $x = 0,65$, el PCC se desplazaría a $x \approx 0,67$.

Las evidencias de que para $x > x_c$ se recupera el comportamiento de líquido de Fermi están dadas, principalmente, por el calor específico. Ya en $x = 0,8$ el valor de $C_{\text{el}}(T \rightarrow 0)/T$ disminuye considerablemente a $\gamma(x = 0,8) = 350 \text{ mJ/mol K}^2$, ver la tabla 3.1, aunque todavía se presenta un aumento logarítmico de $C_{\text{el}}(T)/T$. En esta muestra se observa a muy bajas temperaturas ($T < 0,1 \text{ K}$) una dependencia $\Delta\rho \propto T^2$, según se espera en un líquido de Fermi (LF). La contribución logarítmica al calor específico es menos significativa en la muestra $x = 1$, donde $\gamma(x = 1) = 220 \text{ mJ/mol K}^2$. La resistividad de bajas temperaturas tiene en esta muestra una dependencia $\rho(T) \propto T^{1,5}$, que es un exponente reducido respecto al comportamiento cuadrático esperado. Sin embargo, este exponente es mayor al valor encontrado para el comportamiento lineal, $\rho(T) \propto T$, observado en $x = 0,7$. El responsable de la reducción del exponente observado para $x = 1$ podría ser un importante desorden en la muestra. El aumento de la temperatura de Kondo para $x > x_c$ es otro indicio

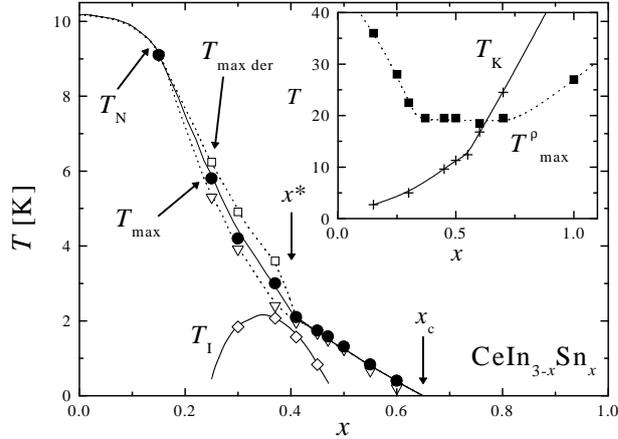


Figura 3.14: Diagrama de fases del $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ para la región $x \leq 1$ (el dato de T_N para $x = 0,6$ fue tomado de la referencia [25]). En el detalle se muestra la evolución de la temperatura de Kondo T_K y de la posición del máximo de la resistividad T_{\max}^{ρ} . Las líneas son guías para el ojo (ver el texto). Se indican también las posiciones aproximadas de las concentraciones x_c y x^* .

de la presencia de la fase LF. La dependencia exponencial observada hasta $x = 1$ es la prevista en un esquema como el de Doniach, ver la sección 1.3.3.

El máximo de la resistividad $T_{\max}^{\rho}(x)$ ubicado a $T_{\max}^{\rho}(x = 0) = 45 \text{ K}$,¹⁸ sufre una fuerte caída (en más de un 50%) y se estabiliza alrededor de los 19 K para $x = 0,37$, permaneciendo en este valor hasta $x = 0,7$ (ver el detalle en la figura 3.14). Esta disminución continua de $T_{\max}^{\rho}(x)$ en el rango $0 < x < 0,37$ no puede ser explicada por un cambio de la hibridización entre los estados $4f$ y los estados de la banda de conducción, en cuyo caso $T_K(x)$ tendría que disminuir. Tampoco lo explica una variación de la separación de los niveles debidos al campo cristalino Δ_{CC} pues, según vimos en la sección 3.1.2, se espera que éste permanezca aproximadamente constante en este rango de concentraciones. La disminución de la temperatura a la cual se observa el ingreso al estado coherente puede deberse al efecto de desorden introducido en el proceso de aleado. El aumento de $T_{\max}^{\rho}(x)$ para $x > 0,7$ (ver luego la figura 3.15) estaría asociado a un aumento muy importante de la hibridización.

Comparación con otros sistemas Tipo I

De los resultados presentados y de lo hasta ahora discutido resulta claro que el diagrama de fases del $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ es del Tipo I. La temperatura de orden T_N puede ser suprimida muy por debajo de $T_N(x = 0) = 10,2 \text{ K}$. De hecho, hemos

¹⁸Como vimos en la figura 3.7 el máximo de $\rho(T)$ ocurre a 55 K. Sin embargo, si calculamos la contribución magnética a la resistividad debemos sustraer la contribución de fonones y resultan que el máximo se desplaza a menor temperatura. De aquí en más nos referiremos al valor del máximo de $\rho_{\text{mag}}(T)$, debido a que es la única manera de definir un máximo en la resistividad en las muestras con $x > 1,5$.

podido detectar la evolución de $T_N(x)$ en este sistema en una década y media de temperatura: en este sentido el sistema $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ es único dentro de los sistemas en base a Ce. Puede identificarse también una concentración característica a la cual se producen cambios en la fase ordenada, en este caso a $x^* \approx 0,4$. Alrededor de esta concentración se producen las modificaciones ya discutidas, tanto de las excitaciones sobre el estado fundamental ordenado como por encima de la temperatura de orden. Además, el comportamiento tipo NFL está claramente asociado al PCC.

Las diferencias entre lo observado en el sistema $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ y aquellos discutidos en la referencia [43] están asociadas con el comportamiento del calor específico a bajas temperaturas para $x > x^*$. En sistemas como el $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ o el Ce_7Ni_3 bajo presión, $C_{\text{el}}(T)/T$ aumenta a medida de que T disminuye por debajo de la temperatura de orden T_N . Esto implica que la segunda derivada de la entropía es negativa, $d^2S_{\text{el}}/dT^2 < 0$, distinto al caso encontrado habitualmente en un sistema ordenado en que $d^2S_{\text{el}}/dT^2 > 0$. En el sistema $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ la pendiente de $C_{\text{el}}(T)/T$ es siempre positiva, salvo quizás entre $x = 0,6$ y x_c donde se observa un valor casi constante de $C_{\text{el}}(T)/T$ por debajo de T_N . Esta observación plantea una nueva posibilidad en las características de los sistemas Tipo I.

Finalmente, cabe destacar la importancia que reviste el incorporar el sistema $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ a la clasificación de sistemas Tipo I. Esta afirmación se basa en que el parámetro de control empleado en los sistemas mencionados en la referencia [43] tiene como efecto principal una variación del volumen disponible para el Ce. Es decir, se mencionan estudios de presión o de sistemas en los que el aleante es isoelectrónico pero de mayor volumen iónico (por ejemplo los reemplazos Si-Ge y Pd-Ni). En el caso del $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$, el reemplazo In-Sn implica fundamentalmente una variación del número de portadores y no una gran variación del radio iónico del aleante que sólo aumenta un 0,5%. En este sentido, sería interesante cotejar lo aquí observado con la desaparición del orden AF del CePb_3 al incorporar Sn. Este reemplazo conserva la cantidad de portadores, pero modifica el volumen disponible para el Ce. Al igual que el $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$, el sistema $\text{CePb}_{3-x}\text{Sn}_x$ cristaliza en la fase cúbica AuCu_3 en todo el rango de sustitución. Sin embargo, este sistema tiene la desventaja de tener una muy baja temperatura de transición antiferromagnética.[44]

3.2.4. Comportamiento del $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ para $x > 1$

Los resultados obtenidos en las muestras estudiadas con $x > 1$ coinciden con lo discutido extensamente en la literatura: la evolución del sistema de trivalente a valencia intermedia se ve reflejado en todas las mediciones realizadas. Este pasaje a un estado con fluctuaciones de carga se evidencia, por ejemplo, en la dependencia con concentración del volumen de la celda unidad $V(x) = a^3(x)$, que se desvía del comportamiento tipo ley de Vegard a $x \approx 2$. Simultáneamente, $\chi_{2\text{K}}(x)$ y $\gamma(x)$ alcanzan un máximo relativo y el máximo de la susceptibilidad, T_{max}^{χ} , y de la resistividad, T_{max}^{ρ} , se desplazan a mayor temperatura. Todas estas propiedades han sido relacionadas con la existencia de una concentración característica x_{VI} a partir de la cual se desarrolla la fase de valencia intermedia.[45] Recalcamos que esta modificación en el estado fundamental del sistema no es una transición de fase, sino un “crossover”. Si

por ejemplo calculamos el cociente de Wilson¹⁹ obtenemos para todas las concentraciones estudiadas $x = 1, 1,5, 2$ y $2,5$ el cociente es $R_W = \chi_0/\gamma \approx 0,028 \text{ emu K}^2/\text{J}$, que coincide con el valor obtenido en el CeSn_3 . [7] Resulta así que no se puede realizar una distinción clara entre el régimen de valencia +3 del Ce y el régimen de valencia intermedia.

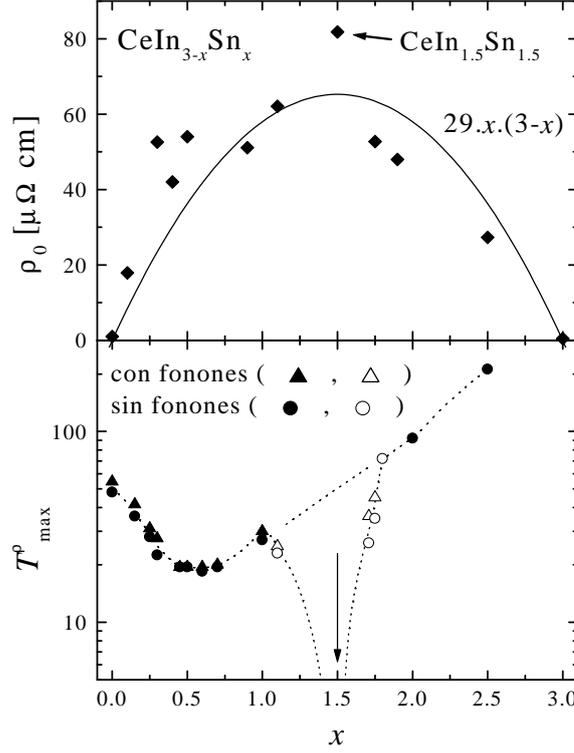


Figura 3.15: Evolución de la resistividad residual ρ_0 (panel superior) y de la temperatura a la cual se registra el máximo de $\rho(T)$ (triángulos) y $\rho_{\text{mag}}(T)$ (círculos) para todo el rango de sustitución (panel inferior). Se indica la concentración $x = 1,5$, singular en las evoluciones de las magnitudes. Presentamos nuestros datos en símbolos llenos y los obtenidos de la literatura [12, 13] en símbolos vacíos.

Resta discutir lo observado en la muestra de $\text{CeIn}_{1,5}\text{Sn}_{1,5}$, la que posee una resistividad eléctrica que indica que el desorden es dominante. Evidencia de esto es que, contrario a lo observado en el resto de las composiciones, no se detectan efectos de coherencia a bajas temperaturas. En este caso, $\rho(T)$ crece monótonamente a medida que T disminuye, comportamiento típico de un sistema de impurezas de Kondo. Como mencionamos en la sección 3.1, a bajas temperaturas ($T < 10 \text{ K}$) la saturación de la resistividad puede ser descrita por una dependencia tipo impureza

¹⁹El cociente de Wilson puede ser escrito de la forma $R_W = \chi_0/\gamma = (\frac{\nu}{\nu+1})\mu^2/(\pi^2k_B^2)$, donde ν es la degeneración del multiplete a considerar y μ es su momento magnético total.[46] Si hacemos $\nu/(\nu+1) \rightarrow 1$ obtenemos $R_W = 0,029 \text{ emu K}^2/\text{J}$.

con $T_K \approx 50$ K. El gráfico de la figura 3.7-c muestra que a mayor temperatura se observa un comportamiento logarítmico, también de acuerdo a lo esperado en un sistema de impurezas de Kondo. Para demostrar que la composición central $x = 1,5$ es particular, graficamos en la figura 3.15-a el valor de la resistividad residual ρ_0 obtenida de la referencia [12]. Hemos incluido además un ajuste a la dependencia habitualmente observada en aleaciones (regla de Nordheim, ver por ejemplo la referencia [47], página 298), de la forma $\rho_0(x) = 29x(3 - x) \mu\Omega \text{ cm}$. Claramente, el $\text{CeIn}_{1,5}\text{Sn}_{1,5}$ sale fuera de la sistemática debido a la importante contribución del desorden de espín a bajas temperaturas. La mencionada diferencia se hace más evidente cuando analizamos el comportamiento de la temperatura $T_{\text{max}}^\rho(x)$ presentado en la figura 3.15-b. En dicha figura hemos incluido nuestros datos, junto a datos tomados de la literatura.[12, 13] Puede observarse que $T_{\text{max}}^\rho(x)$ es discontinua en un rango reducido de concentraciones alrededor de $x = 1,5$.

3.3. Resumen y Conclusiones

Nuestra investigación en el sistema $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ permite realizar las siguientes observaciones:

- La temperatura de orden $T_N(x)$ evoluciona en forma monótona, extrapolando a $T_N = 0$ a la concentración crítica $x_c \approx 0,65$. La evolución de $T_N(x)$ puede ser registrada en, al menos, un orden y medio de magnitud. Esto define al $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ como un claro ejemplo de comportamiento Tipo I.
- El diagrama de fases magnéticas del $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ es complejo pues presenta una transición de primer orden a $T_I < T_N$ en el rango de concentraciones $0,25 < x < 0,47$. En muestras policristalinas se puede descartar la existencia de un cruce entre ambas líneas de transición. Alrededor de $x^* \approx 0,41$ hay un cambio en el régimen de la transición AF a T_N y la evolución de $T_N(x)$ cambia de curvatura.
- Alrededor de $x_c \approx 0,65$ se observa comportamiento tipo NFL en el calor específico y en la resistividad eléctrica a bajas temperaturas.
- A la concentración $x = 1,5$ se encuentra en $\rho(T)$ un comportamiento del tipo impureza de Kondo hasta la temperatura más baja medida $T = 0,5$ K. Este comportamiento puede deberse al máximo efecto de desorden por aleación.
- La separación de niveles de campo cristalino Δ_{CC} aumenta ligeramente con la concentración de Sn. La posibilidad de discriminar la separación de los niveles de campo cristalino se pierde en el extremo rico en Sn.
- El reemplazo de In por Sn resulta en un aumento constante de la hibridización entre el estado $4f$ y la banda de conducción. Para $x > 2$ se observa una evolución hacia un estado de valencia intermedia.

En este sistema, el efecto de aleación *no* puede ser interpretado en forma sencilla. El reemplazo de Sn por In aumenta el número de portadores y resulta en un

incremento del volumen de la celda unidad. A pesar de esto último, la mezcla entre el estado $4f$ y la banda aumenta. Para la interpretación de estos efectos habría que disponer de resultados de cálculos de bandas en esta aleación.

El comportamiento de NFL está claramente asociado a la presencia de un PCC en $x_c \approx 0,65$. El sistema $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ es uno de los pocos sistemas cúbicos en los que se ha observado este tipo de comportamiento, por lo que su estudio es de gran importancia. La investigación presentada en este capítulo demuestra que la anisotropía estructural (ausente debido a la simetría cúbica en el sitio del Ce) no es un requisito para la presencia del comportamiento tipo NFL.

Bibliografía

- [1] I. R. Harris y G. V. Raynor, *J. Less-Common Met.* **9**, 7 (1965).
- [2] K. H. J. Buschow *et al.*, *J. Chem. Phys.* **50**, 137 (1969).
- [3] A. Benoit *et al.*, *Solid State Commun.* **34**, 293 (1980).
- [4] J. Lawrence y S. M. Shapiro, *Phys. Rev. B* **22**, 4379 (1980).
- [5] A. P. Murani *et al.*, *Phy. Rev. B* **48**, 10606 (1993).
- [6] J. G. Sereni, *J. Phys. F: Metal Phys.* **10**, 2831 (1980).
- [7] J. G. Sereni, en *Low-Temperature behaviour of Cerium Compounds*, Vol. 15 de *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (Elsevier Science Publishers, Amsterdam, The Netherlands, 1991), Cap. 98, pp. 1–59.
- [8] J. Röhler, en *X-ray Absorption and Emission Spectra*, Vol. 10 de *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (North-Holland, Amsterdam, The Netherlands, 1987), Cap. 71, pp. 453–545.
- [9] A. Maury *et al.*, *Phys. Lett.* **92A**, 411 (1982).
- [10] J. Lawrence, *Phys. Rev. B* **20**, 3770 (1979).
- [11] W. H. Dijkman *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **15-18**, 970 (1980).
- [12] R. A. Elenbaas *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **15-18**, 979 (1980).
- [13] J. Sakurai *et al.*, *Solid State Commun.* **50**, 71 (1984).
- [14] J. Lawrence, *J. Appl. Phys.* **53**, 2117 (1982).
- [15] J. A. Hertz, *Phys. Rev. B* **14**, 1165 (1976).
- [16] N. D. Mathur *et al.*, *Nature* **394**, 39 (1998).
- [17] G. Knebel *et al.*, *Phys. Rev. B* **65**, 024425 (2001).
- [18] S. Kawasaki *et al.*, *Phys. Rev. B* **66**, 054521 (2002).
- [19] J. Sakurai *et al.*, *Inorg. Chimica Acta* **94**, 116 (1984).
- [20] P. C. Canfield y Z. Fisk, *Philos. Mag. B* **65**, 117 (1992).

-
- [21] M. B. Maple *et al.*, en *Kondo Effect: Alloys and Compounds*, Vol. 2 de *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (North-Holland Pub. Co., Amsterdam, The Netherlands, 1978), Cap. 11, pp. 797–846.
- [22] J. Lawrence y D. Murphy, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 3770 (1978).
- [23] L. J. de Jongh y A. R. Miedema, *Adv. Phys.* **23**, 1 (1974).
- [24] H. Lueken *et al.*, *J. Less-Common Met.* **65**, 79 (1979).
- [25] J. Custers *et al.*, *Acta Phys. Pol. B* **34**, 379 (2003).
- [26] E. S. R. Gopal, *Specific Heats at Low Temperatures, The International Cryogenics Monograph Series* (Heywood Books, London, Great Britain, 1966).
- [27] L. J. Sundström, en *Low-temperature heat capacity of the Rare Earth metals*, Vol. 1 de *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (North-Holland, Amsterdam, The Netherlands, 1991), Cap. 5, pp. 379–410.
- [28] K. Ikeda y J. K. A. Gschneidner, *Phys. Rev. B* **25**, 4623 (1982).
- [29] en *Superconductors: Transition Temperatures and Characterization of Elements, Alloys and Compounds*, Vol. III/21a de *Landolt and Börnstein*, editado por R. Flükiger y W. Klose (Springer-Verlag, Berlin, 1990), pp. 338–340.
- [30] A. C. Hewson, *The Kondo Problem to Heavy Fermions, Cambridge Studies in Magnetism* (Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, 1997).
- [31] G. R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 797 (2001).
- [32] A. Rosch *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 159 (1997).
- [33] A. Rosch, *Physica B* **280**, 341 (2000).
- [34] H. U. Desgranges y K. D. Schotte, *Phys. Lett.* **91A**, 240 (1982).
- [35] S. Doniach, *Physica* **91B**, 231 (1977).
- [36] I. Das *et al.*, *Phys. Rev. B* **44**, 159 (1991).
- [37] E. V. Sampathkumaran, en *Some issues concerning transport and thermal behavior of f-electron systems, Transport and thermal properties of f-electron systems* (Plenum Press, New York, 1993), pp. 277–281.
- [38] P. Pedrazzini *et al.*, *Acta Phys. Pol. B* **34**, 363 (2003).
- [39] O. Trovarelli *et al.*, *Phys. Rev. B* **56**, 678 (1997).
- [40] Y. Kawasaki *et al.*, *Phys. Rev. B* **58**, 8634 (1998).
- [41] K. Ishida *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5353 (1999).
- [42] H. Kohno *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 1500 (1999).

- [43] J. G. Sereni, J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 2139 (2001).
- [44] S. Rahman *et al.*, Physica B **163**, 649 (1990).
- [45] J. G. Sereni, Physica B **215**, 273 (1995).
- [46] D. M. Newns y N. Read, Adv. Phys. **36**, 799 (1987).
- [47] N. F. Mott y H. Jones, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys* (Dover Publications, Inc., New York, United States, 1958).

Capítulo 4

El sistema tetragonal

$\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$

Quizás nada impulsó tanto a la importante cantidad de trabajo realizado en compuestos de tierras raras durante las décadas del 80 y del 90 como el descubrimiento, en 1979, de superconductividad en el CeCu_2Si_2 . En este compuesto pudo observarse fehacientemente, y por primera vez, superconductividad debida a fermiones pesados.[1] Posteriormente fue uno de los primeros en los que se identificaron los efectos de la proximidad a una inestabilidad magnética. En el CeCu_2Si_2 muy pequeñas variaciones de estequiometría llevan a distintos estados fundamentales: tipo fermión pesado, magnéticamente ordenado o superconductor, todos ellos muy próximos en energía.[2, 3]

El CeCu_2Si_2 pertenece a una familia más amplia de compuestos de fórmula genérica CeT_2X_2 (o simplemente 1-2-2), donde T es un metal de transición y X representa a un “no metal” p como el Si o el Ge. Los compuestos pertenecientes a esta familia cristalizan en la estructura tetragonal del tipo ThCr_2Si_2 , presentada en la figura 4.1. Entre ellos se pueden encontrar los más variados estados fundamentales (EF): superconductor, del tipo fermión pesado, ordenado magnéticamente o incluso de valencia intermedia. En la figura 4.2 se presentan las temperaturas características (de Kondo, de orden magnético o superconductor, según sea el caso) de algunos compuestos pertenecientes a la familia 1-2-2, ordenados según el volumen de su celda unidad.¹ Podemos realizar una primera interpretación sencilla de este diagrama: el volumen ocupado por el ión de Ce en la estructura (y por lo tanto la hibridización del estado $4f$ con los niveles de la banda de conducción) guarda relación con el volumen de la celda unidad V . Lo que obtenemos entonces es un “diagrama de Doniach” esquematizado en la gráfica por las líneas que marcan la evolución de la temperatura de orden $T_{\text{OM}}(V)$ y de la temperatura de Kondo $T_{\text{K}}(V)$. Nótese que en las proximidades de $V_c = 167 \text{ \AA}^3$ se concentran los compuestos con comportamientos más particulares: el ya nombrado CeCu_2Si_2 , el CeRh_2Si_2 y el CeRu_2Si_2 .

¹Para lograr una presentación más clara, en la figura 4.2 se han dejado de lado algunos compuestos de la familia CeT_2X_2 . Por ejemplo, no se incluyen los compuestos cuyo elemento T es Ir u Os, para no sobrepoblar la zona con $V \approx V_c$. También se ha optado por no incluir los compuestos que cristalizan en la estructura CaBe_2Ge_2 , una variante de la estructura ThCr_2Si_2 (por ejemplo, los compuestos con $\text{X}=\text{Sn}$).

Mencionemos además que algunos de los compuestos que se ordenan AF tienen una fase superconductor a altas presiones. Tal es el caso del CeRh_2Si_2 bajo 9 kbar, del CePd_2Si_2 bajo 27 kbar y del CeCu_2Ge_2 bajo 77 kbar, presiones que provocan una reducción del volumen hasta acercarlo al valor crítico V_c . [4, 5] Teniendo en cuenta las distancias Ce–Ce, Ce–T y Ce–X se puede realizar una clasificación más completa de los compuestos de la familia 1-2-2 a partir de argumentos estructurales, según se describe en las referencias [6] y [7].

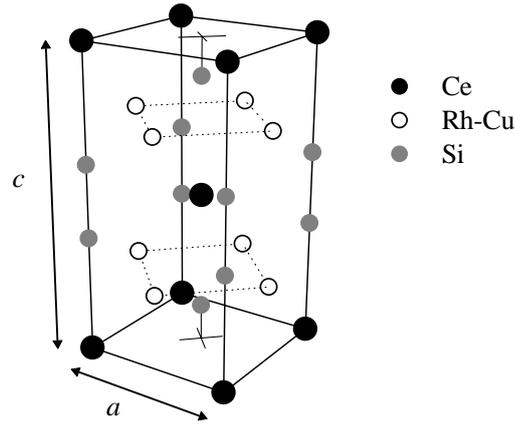


Figura 4.1: Estructura cristalina tetragonal tipo ThCr_2Si_2 de los compuestos CeT_2X_2 , perteneciente al grupo espacial $I4\text{-}mmm$. Se indican los parámetros a y c de la celda unidad.

Uno de los métodos más difundidos en el estudio de las propiedades físicas de un compuesto intermetálico en base a Ce es la aleación de sus ligantes.² Este procedimiento consiste en alear el compuesto de interés con un compuesto vecino, generalmente isoestructural, y permite comparar los estados fundamentales de ambos compuestos estequiométricos. En nuestro grupo se ha empleado esta técnica para estudiar tres de los compuestos mencionados en el párrafo anterior con la finalidad de comparar los estados fundamentales de dos sistemas que pueden ser considerados como *itinerantes* y uno con carácter *localizado*. Al primer caso corresponden el fermión pesado superconductor CeCu_2Si_2 y el antiferromagneto CeRh_2Si_2 , mientras que el CePd_2Si_2 corresponde al segundo caso. Estos compuestos pueden ser ubicados en los vértices de un triángulo, según se esquematiza en la figura 4.3, en la que pueden encontrarse algunos datos relevantes. Los estudios realizados en los sistemas $\text{Ce}(\text{Cu}_y\text{Pd}_{1-y})_2\text{Si}_2$ [9] y $\text{Ce}(\text{Pd}_z\text{Rh}_{1-z})_2\text{Si}_2$ [10–12] corresponden a dos de los lados de dicho triángulo. En este capítulo analizaremos el comportamiento del sistema $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$ que corresponde al lado faltante.

²También se estudia el efecto de sustitución de Ce por otros elementos como La o Y, pero en dicho caso se pierde la distribución periódica del ión magnético, es decir, la red de Kondo.

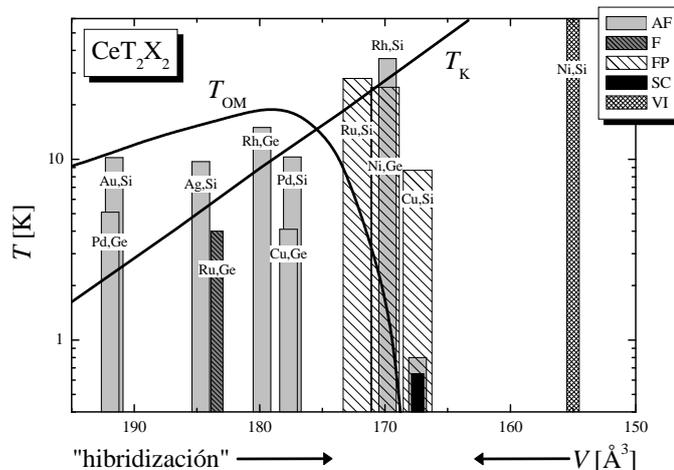


Figura 4.2: Temperaturas características del estado fundamental de los compuestos CeT_2X_2 . Los códigos que permiten identificar el estado fundamental son: antiferromagnético (AF), ferromagnético (F), fermión pesado (FP), superconductor (SC) y valencia intermedia (VI). Las líneas llenas representan la evolución de la temperatura de orden T_{OM} y la temperatura de Kondo T_{K} de un “diagrama de Doniach”, ver el texto. Las temperaturas características de cada compuesto están identificadas en la gráfica mediante el par (T, X) .

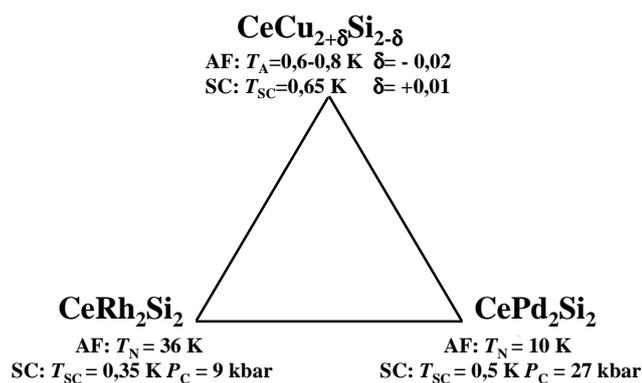


Figura 4.3: Los compuestos estudiados en nuestro grupo, el CeCu_2Si_2 , el CeRh_2Si_2 y el CePd_2Si_2 , pueden ser ubicados en los vértices de un triángulo. Los estudios de aleación recorren los lados del triángulo. El esquema ha sido tomado de la referencia [8].

Como ya hemos mencionado, el CeCu_2Si_2 presenta un estado fundamental superconductor a presión ambiente con $T_{\text{SC}} \approx 0,65 \text{ K}$ [1] en competencia con un estado magnético cuya temperatura de orden es $T_{\text{A}} \approx 0,8 \text{ K}$. [1, 13] La fase magnéticamente ordenada, llamada fase A, es antiferromagnética pero con características dinámicas, es decir, no corresponden a un orden magnético estático tradicional. [14] Esto ha causado controversias sobre las propiedades físicas de la fase A entre experimentos microscópicos cuyos tiempos característicos de medición son distintos, por ejemplo difracción de neutrones y “muon spin relaxation” (μSR). Este compuesto está localizado en las proximidades de una inestabilidad magnética, por lo que muy pequeñas variaciones de la concentración de Ce, Cu o Si modifican el estado fundamental, ver por ejemplo el trabajo de R. Müller-Reisener de la referencia [2].

Por otra parte, el CeRh_2Si_2 es atípico por su muy elevada temperatura de orden antiferromagnético, $T_{\text{N1}} = 36 \text{ K}$.³ A pesar de su elevado valor, el orden AF es extremadamente “blando” al aplicarle presión: sólo se necesitan 9 kbar para suprimir el orden magnético (compárese con los valores ya mencionados de presiones críticas del CePd_2Si_2 y el CeCu_2Ge_2). Estos y otros factores [8, 12] han llevado a proponer que el orden magnético en este compuesto es de tipo *itinerante*. Debajo de la transición AF a T_{N1} se observa una segunda transición magnética a $T_{\text{N2}} = 25 \text{ K}$, asociada a un cambio del vector de propagación del orden AF. [16]

La aleación de los compuestos CeCu_2Si_2 y CeRh_2Si_2 con el CePd_2Si_2 han permitido estudiar el mencionado pasaje de un estado fundamental itinerante a uno localizado. El CePd_2Si_2 es un antiferromagneto con temperatura de orden $T_{\text{N}} = 10,3 \text{ K}$. La fase ordenada desaparece con una sustitución aproximada de 40% de Pd por Cu y de alrededor de 30% de Pd por Rh. Con mayor concentración de Cu no se observa orden de largo alcance en el $\text{Ce}(\text{Cu}_y\text{Pd}_{1-y})_2\text{Si}_2$, excepto por una anomalía magnética en el rango de concentraciones $0,8 < y < 0,9$. En el compuesto estequiométrico, CeCu_2Si_2 (es decir, $y \rightarrow 1$), el dopaje con Pd estabiliza una fase del tipo fermión pesado no superconductora del CeCu_2Si_2 . Por otra parte, en el sistema $\text{Ce}(\text{Pd}_z\text{Rh}_{1-z})_2\text{Si}_2$ la región intermedia parece estar dominada por el desorden, lo que evita la formación de un estado con orden magnético de largo alcance. El orden AF reaparece a una temperatura finita $T_{\text{N}} = 15 \text{ K}$ para $z \approx 0,3$.

El estudio de los sistemas aleados antes mencionados plantea dos nuevos interrogantes. El primero está asociado al efecto que tiene la anisotropía sobre el orden magnético del CeRh_2Si_2 , pues este compuesto tiene un eje fácil de magnetización, mientras que el CePd_2Si_2 tiene un plano fácil. Esta diferencia podría ser responsable de la destrucción del orden magnético en el $\text{Ce}(\text{Pd}_z\text{Rh}_{1-z})_2\text{Si}_2$ debido a un efecto similar a la frustración. El CeCu_2Si_2 tiene al igual que el CeRh_2Si_2 un eje fácil por lo que el estudio del $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$ debe aportar información al respecto. Además, brinda la posibilidad de analizar la anomalía observada en el extremo rico en Cu del compuesto $\text{Ce}(\text{Cu}_y\text{Pd}_{1-y})_2\text{Si}_2$.

³Debe compararse este valor de T_{N} con el correspondiente al compuesto GdRh_2Si_2 , $T_{\text{N}} = 90 \text{ K}$. Teniendo en cuenta el factor de de Gennes $G = (g_J - 1)^2 J(J + 1)$, [15] se esperaría una diferencia de dos órdenes de magnitud entre ambas temperaturas.

4.1. Resultados

4.1.1. Preparación y caracterización de las muestras

Para realizar el estudio del sistema $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$ utilizamos muestras policristalinas con concentraciones $x = 0, 0,2, 0,3, 0,4, 0,6, 0,8$ y $0,9$.⁴ Las muestras fueron preparadas a partir de Ce 5N, Rh 3N, Cu 6N y Si 6N en un horno de arco, donde se las fundió reiteradas veces para asegurar su homogeneidad. Con dicho propósito, estas muestras fueron fundidas, además, dos veces en un horno de inducción. Para realizar el recocido se envolvió a las muestras en hojas de Zr y Ta y se las sometió a rampas controladas de temperatura, manteniéndolas a 700°C por 24 horas y luego a 950°C por 100 horas. Al final del proceso de preparación de la muestra se comprobó que en todos los casos la pérdida de masa es despreciable.

Parámetros de red

A partir del estudio estructural de las muestras mediante difracción de rayos X se determinó que todas ellas presentan la estructura tetragonal tipo ThCr_2Si_2 . Este método permite descartar la presencia de fases espurias dentro de la resolución de la técnica. En la figura 4.4 presentamos la evolución de los parámetros a y c de la estructura tetragonal. La evolución de los parámetros a y c de este compuesto es compleja: evolucionan en forma lineal entre $x = 0$ y $x = 0,6$, concentración a la que se observa una suave curvatura y un posterior cambio de pendiente. Este comportamiento se ve reflejado en el cociente $c/a(x)$ que cambia en poco más de 3% entre las concentraciones mencionadas. A pesar de ello, $V(x)$ presenta una disminución continua al aumentar x , variando un 1,5% entre uno y otro extremo. Como dato interesante mencionamos que a la concentración $x \approx 0,3$ el cociente c/a cruza el valor $\sqrt{6} \approx 2,45$ en el cual se iguala la distancia entre segundos y terceros vecinos Ce–Ce.

La curvatura observada en la evolución del volumen de la celda unidad en el sistema $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$ merece una breve discusión. En el capítulo 3 un cambio similar en la evolución de $V(x)$ fue tomado como evidencia del ingreso a la región del diagrama de fases en la cual el Ce presenta una valencia intermedia. En dicho caso, se comparó lo observado en el sistema $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ con una recta trazada entre los compuestos LaIn_3 y LaSn_3 . Esto permite ver claramente cómo $V(x)$ se aparta de la ley de Vegard. En el caso del sistema $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$ recurrimos a los extremos estequiométricos LaRh_2Si_2 y LaCu_2Si_2 , cuyos datos de volumen se incluyen en la figura 4.4 (desplazados en -4 \AA^3). Si llamamos ΔV a la diferencia de volumen entre los compuestos de Cu y de Rh se observa lo siguiente: $\Delta V(\text{Rh}) = V(\text{LaRh}_2\text{Si}_2) - V(\text{CeRh}_2\text{Si}_2) = 3,9 \text{ \AA}^3$ y $\Delta V(\text{Cu}) = V(\text{LaCu}_2\text{Si}_2) - V(\text{CeCu}_2\text{Si}_2) = 3,8 \text{ \AA}^3$, es decir, $\Delta V(\text{Rh}) \approx \Delta V(\text{Cu})$. Este análisis sugiere que la misma curvatura observada en $V(x)$ para el compuesto $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$, ver la figura 4.4, debe estar presente en el caso de la referencia de La. Esto se debe a que el reemplazo de Rh por Cu no puede ser interpretado en un esquema de esferas rígidas y no debe ser asociado

⁴Las muestras estudiadas fueron provistas por el grupo del Dr. C. Geibel, del MPI de Dresden, Alemania.

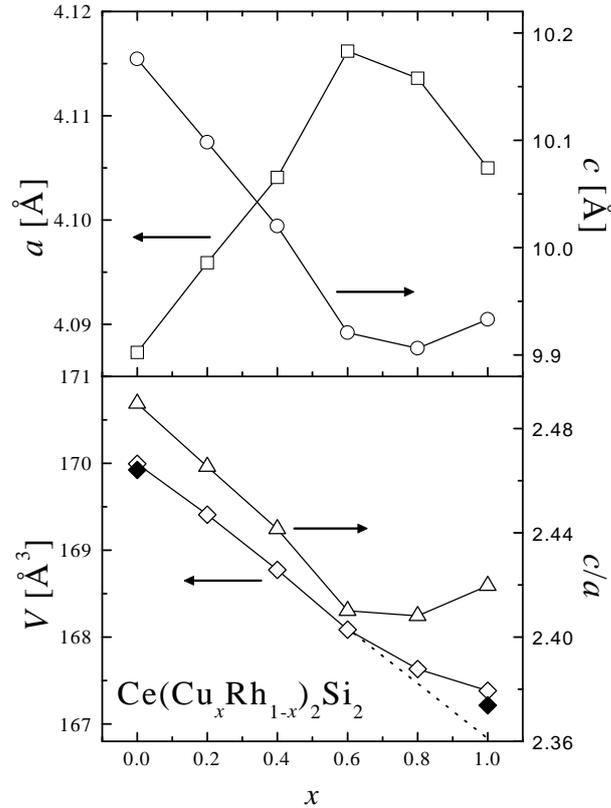


Figura 4.4: Parámetros de red a y c (panel superior), volumen V y “esbeltez” c/a (panel inferior) de la estructura tetragonal tipo ThCr_2Si_2 en que cristaliza el sistema $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$. Se incluyen los datos correspondientes al volumen (desplazado) de los compuestos LaCu_2Si_2 y LaRh_2Si_2 . [17] La línea punteada extrapola la zona lineal de $V(x)$.

a un cambio de la valencia del Ce. La comparación de la extrapolación de la zona lineal de $V(x)$, representada en la figura 4.4 por una línea punteada, con el dato correspondiente al LaCu_2Si_2 indica esto en forma más clara. Se puede llegar a la misma conclusión en forma más directa si analizamos la curvatura de $V(x)$, pues si el sistema evolucionara hacia un estado de valencia intermedia, ésta debería ser negativa.

En las muestras investigadas es posible identificar la presencia de “textura” debida a un crecimiento preferencial de los granos de la muestra. Esta particularidad fue observada al estudiar el sistema $\text{Ce}(\text{Cu}_y\text{Pd}_{1-y})_2\text{Si}_2$ y confirmada posteriormente en el sistema $\text{Ce}(\text{Pd}_z\text{Rh}_{1-z})_2\text{Si}_2$. [10] Debido a esta textura, las muestras de este sistema no pueden ser consideradas policristalinas en sentido estricto, caso en el cual se espera una distribución completamente al azar de los granos. Del análisis detallado que se llevó a cabo en el sistema $\text{Ce}(\text{Pd}_z\text{Rh}_{1-z})_2\text{Si}_2$ se dedujo que, presumiblemente, la presencia de textura se debe al proceso de enfriamiento de la muestra (después de ser fundida) en presencia de un gradiente térmico. En este proceso, el eje c del cristal

crece perpendicular al gradiente térmico, es decir, con el eje c paralelo a la base de la muestra (la cara en contacto con el crisol de Cu del horno).[10] Esta afirmación se ve sustentada por el hecho de que monocristales de compuestos afines crecen de igual manera.[10]

4.1.2. Susceptibilidad magnética

Continuamos la sección dedicada a resultados presentando los referidos a la susceptibilidad magnética $\chi(T)$. Es de esperar que las propiedades magnéticas de un sistema anisotrópico como el $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$ sea fuertemente dependiente de la dirección (respecto de los ejes cristalinos) en que se aplique el campo magnético y se realice la medición.⁵ En general la medición de un policristal implica un promedio de las propiedades a lo largo de distintos ejes cristalinos, lo que no ocurrirá en estas muestras debido a la presencia de textura. Esto puede ser claramente observado en el detalle de la figura 4.5, donde se comparan mediciones realizadas⁶ en *una única muestra* de CeRh_2Si_2 en cuatro configuraciones distintas que describimos a continuación. Las susceptibilidades χ_{\parallel} y χ_{\perp} fueron medidas con el campo aplicado H paralelo y perpendicular a las texturas, respectivamente. Para determinar χ_{azar} se pulverizó la muestra y se la midió dentro de un recipiente de señal magnética despreciable; en principio esta medición correspondería a la contribución de una muestra “estrictamente” policristalina. Finalmente, χ_{orient} fue medida en un polvo al que se lo orientó en presencia de un campo intenso ($H = 50 \text{ kOe}$) a una temperatura superior a temperatura ambiente. Para conservar la posición de los granos orientados se introdujo parafina en la preparación de la muestra que se solidifica al reducir la temperatura. La eficiencia de este método para orientar los granos puede ser comprobada si se compara el valor máximo, $\chi_{\text{orient}}^{\text{max}} = 0,016 \text{ emu/mol}$, con el valor medido a lo largo de la dirección [001] de una muestra monocristalina, $\chi_{\text{mono}}^{\text{max}} = 0,017 \text{ emu/mol}$. [18]

El comportamiento de la susceptibilidad magnética que se muestra en la figura 4.5 corresponde a muestras que fueron pulverizadas finamente, es decir $\chi(T)$ corresponde entonces a $\chi_{\text{azar}}(T)$, medido con un campo aplicado $H = 1 \text{ kOe}$. Lo más llamativo de los datos presentados es, sin duda, el importante quiebre observado en la muestra con concentración $x = 0$. Éste corresponde a la transición antiferromagnética con temperatura de Néel $T_{\text{N}1} = 36 \text{ K}$. La segunda transición magnética del CeRh_2Si_2 puede detectarse como un muy pequeño cambio de pendiente a $T_{\text{N}2} = 25 \text{ K}$. En la muestra $x = 0,2$ puede observarse una rápida reducción de la temperatura de orden junto a un ensanchamiento de la transición. En esta muestra ya no es posible detectar la segunda transición magnética por debajo de $T_{\text{N}1}$. Para la susceptibilidad de $x = 0,3$, datos no mostrados en la gráfica, se observa una suave “loma” que puede ser asociada a una transición magnética al realizar un análisis de la variación de la energía interna magnética, como veremos en la próxima sección. Para $x > 0,3$ no se detecta la transición antiferromagnética y el comportamiento observado es

⁵El campo eléctrico cristalino discutido en el capítulo introductorio es responsable de esta anisotropía.

⁶Estas mediciones, junto a las mediciones de $\chi(T)$ de las muestras “pares” que presentaremos, fueron realizadas por el Dr. O. Trovarelli en Dresden, Alemania.

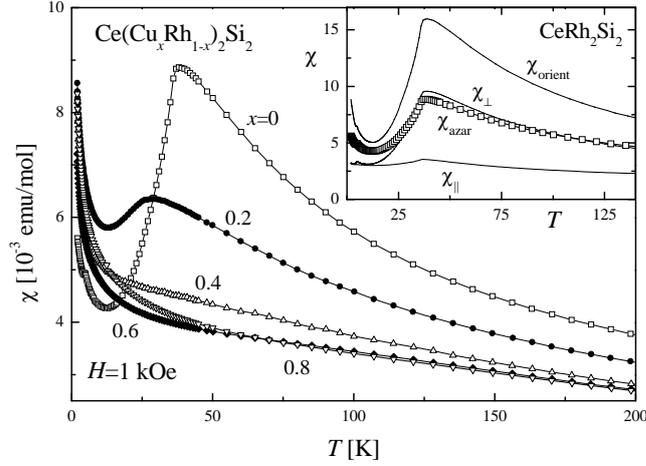


Figura 4.5: Susceptibilidad magnética $\chi(T) \equiv \chi_{\text{azar}}$ de algunas de las muestras estudiadas. Las mediciones fueron realizadas sobre muestras pulverizadas, con un campo magnético aplicado $H = 1$ kOe. En el detalle se presenta la susceptibilidad del CeRh_2Si_2 medida en cuatro configuraciones distintas, ver el texto.

de tipo Curie-Weiss con una fuerte contribución a bajas temperaturas que puede ser atribuido a impurezas magnéticas.⁷ Nuestros datos pueden ser descriptos a altas temperaturas ($T > 180$ K) por la dependencia $\chi(T) = C_{\text{eff}}/(T + \Theta_{\text{CW}})$. A medida que aumenta la concentración de Cu la temperatura de Curie-Weiss crece de $\Theta_{\text{CW}}(x = 0) = 150$ K a $\Theta_{\text{CW}}(x = 0,8) = 200$ K, mientras que la constante de Curie C_{eff} disminuye rápidamente hasta saturar en $C_{\text{eff}} = 1,05$ emu K/mol para $x \geq 0,4$.

Variación de la energía interna magnética

Para poder definir en forma precisa la temperatura de orden T_{N1} debemos recurrir a la variación de la energía interna asociada a la contribución magnética. En la figura 4.6 presentamos los datos de $d(\chi T)/dT$ de las muestras que presentan orden magnético: $x = 0, 0,2$ y $0,3$, y los datos correspondientes a $x = 0,4$, donde el comportamiento constante de $d(\chi T)/dT$ indica la ausencia de transición magnética dentro del rango de medición. En este sistema se ve claramente que la evolución de T_{N1} , representada por la línea de puntos en la figura 4.6 se corta bruscamente entre $x = 0,3$ y $0,4$, a pesar del elevado valor de $T_{\text{N1}}(x = 0,3) = 21$ K. En la sección dedicada a la discusión de los resultados analizaremos en más detalle este comportamiento. En la curva correspondiente al CeRh_2Si_2 puede observarse también el cambio de derivada que ocurre a T_{N2} . No puede detectarse un cambio similar en

⁷Como puede observarse, a temperaturas $T \lesssim 10$ K, las mediciones de $\chi(T)$ de las muestras pulverizadas tienen una señal magnética de la forma $\chi(T) \propto 1/T$, posiblemente debida a impurezas o a la degradación de las superficies de los granos al ser pulverizados. Existe además una pequeña contribución en el CeRh_2Si_2 alrededor de 5 K que puede ser asignada a la fase espuria CeRh_3Si_2 .^[16] Esta señal magnética también es observada en el calor específico, que permite estimar su concentración en alrededor de 1% de la muestra.

la muestra $x = 0,2$.

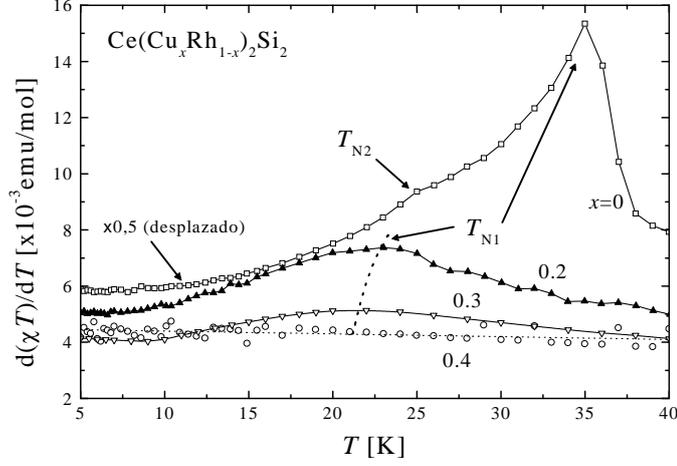


Figura 4.6: Variación de la energía interna magnética $d[\chi(T)T]/dT$ de las muestras con $x \leq 0,4$. Se señala con una curva punteada la evolución de la transición AF a T_{N1} . Con “ T_{N2} ” se indica la transición entre dos estructuras antiferromagnéticas. La curva correspondiente al CeRh_2Si_2 ha sido multiplicada por 1/2 y desplazada para hacer más clara la gráfica.

4.1.3. Calor específico

El estudio del calor específico aporta información muy relevante al análisis de los diagramas de fases magnéticas. En el caso del sistema $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$ la información más importante que obtendremos de la evolución de $C_P(T, x)$ está relacionada con la entropía, que analizaremos en la sección dedicada a la discusión de los resultados. Debido a la alta temperatura a la cual se observan transiciones magnéticas en este sistema, el análisis de los datos no permite la precisión que se obtuvo en los resultados del capítulo 3 o que veremos puede obtenerse en el sistema $\text{Ce}(\text{Pd}, \text{Ni})_2\text{Al}_3$. Esta diferencia se justifica por la alta temperatura de orden del compuesto CeRh_2Si_2 , donde la contribución de fonones $C_{\text{red}}(T)$ a $C_P(T)$ es dominante, haciendo difícil *estimar* la contribución electrónica $C_{\text{el}}(T)$.

En la figura 4.7 presentamos la evolución de C_P/T de las muestras medidas, junto al calor específico del CeCu_2Si_2 tomado de la literatura.⁸ Se muestran además las referencias que permiten determinar la contribución de fonones: el LaRh_2Si_2 y el LaCu_2Si_2 (medido por el Dr. P. Hellmann de la Universidad de Darmstadt, Alemania). Previo a la sustracción de $C_{\text{red}}(T)$ podemos determinar la evolución de algunas cantidades. La transición magnética del CeRh_2Si_2 se evidencia claramente en $C_P(T)/T$ a $T_{N1} = 36$ K. La magnitud del salto es $\Delta C_P(T_{N1}) \approx 15$ J/mol K, un 15 %

⁸Hemos incluido los datos correspondientes a la fase A del CeCu_2Si_2 tomados de la referencia [19]. Esta fase ha sido tomada como límite del diagrama de fases sin mayor justificación, pues nuestros datos sólo permiten observar un crecimiento importante de γ . No tenemos datos que nos permitan discernir si el límite $x \rightarrow 1$ es magnético, superconductor o del tipo fermión pesado.

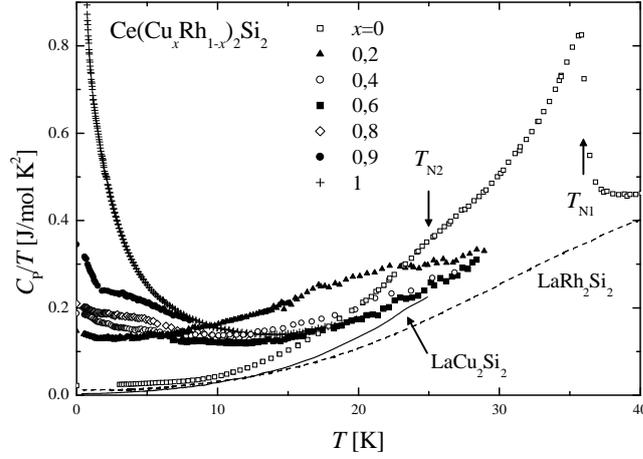


Figura 4.7: Calor específico total $C_P(T)/T$ vs. T de las muestras investigadas. Se presentan además las mediciones correspondientes a la fase A del CeCu_2Si_2 [19] y a los compuestos que sirven para estimar la contribución de fonones: LaRh_2Si_2 y LaCu_2Si_2 . Por claridad, se incluyen las mediciones en rangos restringidos.

superior al valor esperado en campo medio para el caso de un doblete fundamental $\Delta C_P = 12,5 \text{ J/mol K}^2$. La razón para esta discrepancia podría ser encontrada en la importante magnetostricción observada a la temperatura de transición.[20] Por otro lado, puede ser debida simplemente a las fluctuaciones críticas asociadas a cualquier transición de fase de segundo orden, que hacen que la descripción de campo medio pierda validez a temperaturas suficientemente próximas a T_{OM} , ver por ejemplo [21]. Por debajo de esta transición se puede observar una suave modulación en el calor específico correspondiente a la transición a $T = T_{\text{N}2}$. Nótese la similitud entre el comportamiento de $C_P(T)/T$ y lo observado para $d(\chi T)/dT$ en el apartado 4.1.2. Ya en la muestra $x = 0,2$ no puede distinguirse un salto en $C_P(T)$ a la temperatura de Néel, sino una suave “loma”. Para $x > 0,2$ no se puede detectar transición alguna a alta temperatura, incluso en la muestra $x = 0,3$ (no mostrada). En cambio, el valor de $\gamma(x)$ crece continuamente con la concentración de Cu, pasando por un “plateau” en el rango $0,3 < x < 0,9$ en el que $\gamma \approx 0,2 \text{ J/mol K}^2$. Este comportamiento descarta una variación importante de la temperatura de Kondo ($T_K \propto \gamma^{-1}$) en este rango de concentraciones. Sin embargo, hacia el extremo rico en cobre $T_K(x)$ cambia bruscamente según puede estimarse de la elevada contribución electrónica al calor específico en el compuesto CeCu_2Si_2 , ver la figura 4.7.

Para poder estimar la contribución electrónica⁹ al calor específico del sistema $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$ es necesario sustraer la contribución de fonones C_{red} . Para ello se recurre al calor específico medido en los compuestos LaRh_2Si_2 y LaCu_2Si_2 , presentado en la figura 4.7. En estos compuestos se espera observar una contribución metálica a $C_P(T)$ de la forma γT y la contribución de fonones $C_{\text{red}}(T)$. Esta contribución calculada a partir de los compuestos de La describe también la contribución

⁹La contribución electrónica incluye, por supuesto, la contribución magnética al calor específico.

de la red en las aleaciones en base a Ce.[22] Para obtener $C_{\text{red}}(T)$ realizamos un ajuste con la funcionalidad:¹⁰

$$\frac{C_P(T)}{T} = \gamma + \frac{C_{\text{red}}(T)}{T} = \gamma + \beta T^2 + \beta_1 T^4 + \beta_2 T^6 + \beta_3 T^8. \quad (4.1)$$

Aquí β, β_1, \dots son los coeficientes del término de fonones. Los valores obtenidos del ajuste por el método de cuadrados mínimos se resumen en el cuadro 4.1. Se incluye además la temperatura de Debye calculada mediante la ecuación 4.2:[22]

$$\beta = \frac{12 R \pi^4}{5 \Theta_D^3} \approx \frac{1944}{\Theta_D^3} \text{ J/mol K}. \quad (4.2)$$

compuesto (rango)	$\gamma \times 10^3$	$\beta \times 10^4$	$\beta_1 \times 10^7$	$\beta_2 \times 10^{10}$	$\beta_3 \times 10^{14}$	Θ_D
LaRh ₂ Si ₂ ($T < 50$ K)	10,5	1,96	1,67	-1,15	1,93	370
LaCu ₂ Si ₂ ($T < 25$ K)	3,8	2,12	3,34	-1,49	-	360

Cuadro 4.1: Coeficientes que resultan del ajuste de $C_P(T)$ de los compuestos de La LaRh₂Si₂ y LaCu₂Si₂ mediante la ecuación 4.1. Las unidades empleadas son: $[\gamma] = \text{J/mol K}^2$, $[\beta] = \text{J/mol K}^4$, $[\beta_1] = \text{J/mol K}^6$, $[\beta_2] = \text{J/mol K}^8$ y $[\beta_3] = \text{J/mol K}^{10}$, mientras que la temperatura de Debye Θ_D está expresada en K.

Para determinar $C_{\text{el}}(T)$ de los compuestos de Ce descontamos un promedio pesado de los polinomios que describen a las referencias de La:

$$C_{\text{el}}(T, x) = C_P(T, x) - [(1 - x) \cdot C_{\text{red}}(T, \text{LaRh}_2\text{Si}_2) + x \cdot C_{\text{red}}(T, \text{LaCu}_2\text{Si}_2)]. \quad (4.3)$$

Este método de sustracción de la contribución de fonones se aplicó a todas las mediciones, salvo a las correspondientes a $x = 0,2$ y $0,3$ en que se restó C_{red} del LaRh₂Si₂. Esto se debe a que en ambos casos el promedio pesado sobreestima la contribución de fonones (C_{el} así determinado se hace *negativo* por encima de 20 K). Un comportamiento similarmente anómalo fue observado en la contribución C_{red} del sistema Ce(Pd_{*z*}Rh_{1-*z*})₂Si₂ alrededor de $z = 0,3$ (en el mismo rango de concentración de aleante) y atribuido a un cambio en el espectro de fonones.[8, 12]

Los resultados de $C_{\text{el}}(T)$ son presentados en la figura 4.8 en escala logarítmica de temperatura. Por claridad, no se incluyen los datos correspondientes a $x = 0$. En $x = 0,2$ puede observarse la transición a $T_{N1} \approx 23$ K. A bajas temperaturas no se observa la típica dependencia esperada para un sistema AF, es decir $C_{\text{el}} \propto T^3$. En cambio, C_{el}/T satura a un valor constante $\gamma(x = 0,2) \approx 0,15 \text{ J/mol K}^2$. Para $x > 0,2$ $C_{\text{el}}(T)/T$ disminuye monótonamente al aumentar T . Sin embargo, esta evolución no es suave, sino que puede observarse una anomalía magnética en $T_a \approx 5$ K. La magnitud de esta anomalía aumenta con la concentración de Cu. La máxima amplitud de la anomalía ocurre para $x = 0,9$, caso en que su extinción a bajas temperaturas produce un claro quiebre del calor específico a 1,8 K. Luego discutiremos las posibles causas de la aparición de esta anomalía en el calor específico.

¹⁰Este ajuste corresponde a una funcionalidad similar al calor específico de Debye,[22] sólo que los parámetros libres permiten describir particularidades en el espectro de fonones que no son tenidas en cuenta por una teoría sencilla como la de Debye.

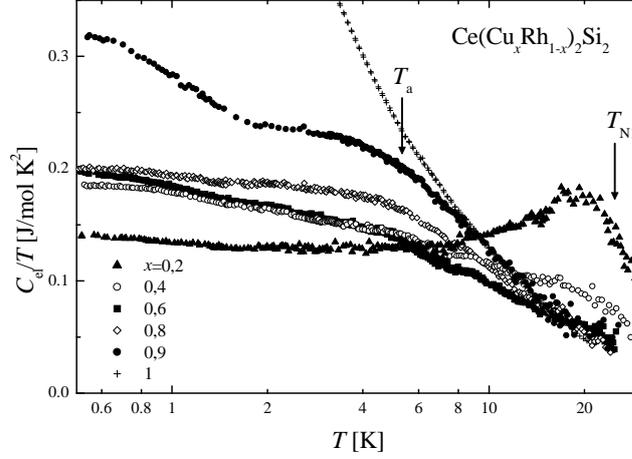


Figura 4.8: Contribución electrónica al calor específico, $C_{\text{el}}(T)/T$ del sistema $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$. Con sendas flechas se indican la posición de T_{N1} en $x = 0,2$ y de la anomalía a $T = T_a$ en $x = 0,9$, ver el texto.

4.1.4. Resistividad eléctrica

En la figura 4.9 presentamos la resistividad normalizada por el valor a 280 K $\rho/\rho_{280\text{K}}$.¹¹ Hemos incluido la medición del CeRh_2Si_2 tomada de la referencia [23] en la que se observa claramente la transición AF como un brusco cambio de pendiente a $T_{\text{N1}} = 36\text{K}$. Esta característica puede ser también observada en la resistividad de $x = 0,2$ y $0,3$. En las muestras mencionadas se detecta un único máximo en $\rho(T)$ a $T_{\text{maxHI}}^\rho(x = 0,2) = 175\text{K}$ y $T_{\text{maxHI}}^\rho(x = 0,3) = 100\text{K}$ (en el CeRh_2Si_2 el máximo aparece alrededor de 240K una vez descontada la contribución de fonones [18]). Al aumentar el contenido de Cu el valor relativo del cociente $\rho/\rho_{280\text{K}}$ a bajas temperaturas aumenta y se desarrolla un máximo T_{maxLO}^ρ a $T < 10\text{K}$, mientras que a altas temperaturas la pendiente de $\rho(T)$ se hace cada vez más importante (negativa, según lo esperado en un sistema de impurezas de Kondo). Para las concentraciones intermedias el comportamiento de $\rho(T)$ es casi independiente de temperatura: en $x = 0,4$ se observa un suave hombro (con un mínimo en $d^2\rho/dT^2$ alrededor de los 60K) mientras que en $x = 0,6$ este hombro se hace casi imperceptible. En esta concentración $\rho(T, x = 0,6) \propto -T$ entre 55 y 300K . En el caso de la muestra $x = 0,8$ también se observa un aumento constante de $\rho(T)$ hacia bajas temperaturas. Alrededor de $T_{\text{maxLO}}^\rho = 7\text{K}$ se observa un cambio importante de la pendiente de $\rho(T)$ seguido a menor temperatura de una dependencia $\rho(T) \propto T$.¹² El cambio de pendiente a $T_a = 5,3\text{K}$ ocurre en el mismo rango de temperaturas en que se observa la anomalía en el calor específico, ver el detalle de la figura 4.9. Finalmente, en la

¹¹En el análisis de $\rho(T)$ no hemos considerado el efecto de las texturas mencionadas en la sección 4.1.2, que seguramente afecta a esta propiedad. Esto se debe a la forma en que se cortan las muestras, que tiende a promediar los efectos de textura.

¹²Esta dependencia no debe ser confundida con el comportamiento lineal observado en el $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ asociado al PCC.

muestra $x = 0,9$ se observa un máximo a $T_{\max\text{LO}}^\rho(x = 0,9) = 20$ K. Este máximo parece estar asociado al máximo a $T_{\max\text{LO}}^\rho \approx 22$ K del compuesto estequiométrico CeCu_2Si_2 , mientras que el máximo a $T_{\max\text{HI}}^\rho \approx 90$ K observado en este compuesto parece desarrollarse a partir de la cola cuasilogarítmica medida en $x = 0,8$ y $0,9$.

La evolución de $\rho(T)$ tanto en temperatura como en concentración apunta al rol fundamental que tiene el desorden en este sistema, sobre todo en la región de concentraciones intermedias. A pesar de ello, en este sistema nunca se llega a una situación como la del $\text{CeIn}_{1,5}\text{Sn}_{1,5}$, en la que el comportamiento de impureza se observa en todo el rango medido, sin detectarse los efectos de coherencia que sí aparecen en el $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$.

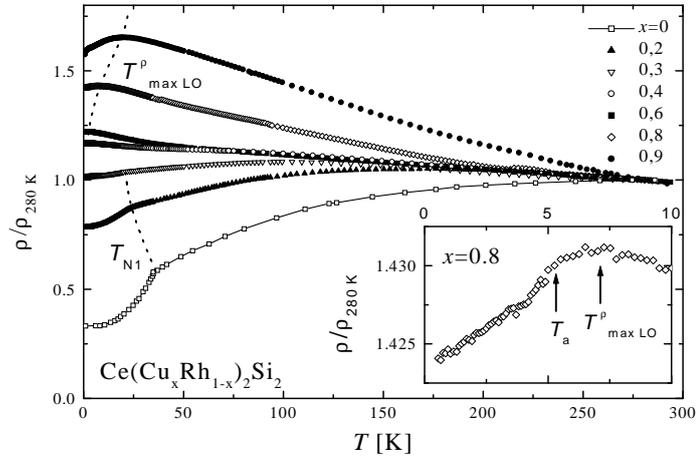


Figura 4.9: Evolución de la resistividad normalizada $\rho(T)/\rho_{280\text{K}}$ como función del dopaje. En línea punteada se muestran las evoluciones de $T_{N1}(x)$ y $T_{\max\text{LO}}^\rho(x)$. En el detalle se presentan los datos a bajas temperaturas del $\text{Ce}(\text{Cu}_{0,8}\text{Rh}_{0,2})_2\text{Si}_2$ que muestran la posición de la anomalía magnética a $T_a \approx 5,3$ K y la posición de $T_{\max\text{LO}}^\rho$.

4.2. Discusión

El estudio que hemos realizado del sistema $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$ presenta similitudes con lo ya observado en los sistemas $\text{Ce}(\text{Pd}_z\text{Rh}_{1-z})_2\text{Si}_2$ [12] y $\text{Ce}(\text{Cu}_y\text{Pd}_{1-y})_2\text{Si}_2$. [9] En el extremo rico en Rh observamos una rápida caída de la temperatura de transición AF, T_{N1} , cuyo valor satura en $x \approx 0,3$ a $T_{N1} \approx 21$ K. En el sistema $\text{Ce}(\text{Pd}_z\text{Rh}_{1-z})_2\text{Si}_2$ se observa un comportamiento similar, aunque la caída de T_{N1} es más abrupta y la saturación ocurre a menor temperatura (a $T_{N1} \approx 15$ K) y en una concentración de aleante ligeramente inferior ($z \approx 0,2$). [12] En el extremo rico en Cu el comportamiento observado se asemeja al $\text{Ce}(\text{Cu}_y\text{Pd}_{1-y})_2\text{Si}_2$, pues el coeficiente electrónico del calor específico $\gamma(x)$ crece rápidamente a partir de $x \approx y \approx 0,85$. Quizás la diferencia más importante entre el sistema $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$ y los previamente estudiados se encuentre en la zona de concentraciones intermedias $0,3 < x < 0,9$ en que $\gamma(x)$ adquiere un valor constante.

x	$T_{\text{N1}} (T_{\text{N2}})$	$T_{\text{maxLO}}^\rho (T_{\text{maxHI}}^\rho)$	γ	$\Delta S_{\text{el}}^{25\text{K}}$	T_{K}
0	36 K (25 K)	- (240 K) [18]	22	0,27	33 K [24]
0,2	23 K	- (175 K)	147	0,65	25 K
0,3	21 K	- (100 K)	180	*	*
0,4	-	2 K (-)	187	0,50	47 K
0,6	-	2,2 K (-)	210	0,42	67 K
0,8	-	7,3 K (-)	210	0,45	57 K
0,9	-	20 K (-)	345	0,55	38 K
1	$T_{\text{A}} \approx 0,7\text{ K}$	22 K (90 K) [25]	900 [25]	0,80	11,5 K

Cuadro 4.2: Valores que surgen del análisis de los datos presentados en la sección de resultados y la sección 4.2.1. Se expresa γ en mJ/mol K^2 y $\Delta S_{\text{el}}^{25\text{K}}$ en unidades de $R \ln 2$. Un guión (-) indica que la cantidad no es observable, mientras que con un asterisco (*) se indica que el dato no está disponible. El reducido valor observado en $\Delta S_{\text{el}}^{25\text{K}}(x=0)$ se debe a que fue calculado por debajo de T_{N1} , es decir, en la fase ordenada.

Además, esta zona parece estar dominada por un fuerte desorden y, a diferencia de lo que ocurre en el $\text{Ce}(\text{Pd}_z\text{Rh}_{1-z})_2\text{Si}_2$ y $\text{Ce}(\text{Cu}_y\text{Pd}_{1-y})_2\text{Si}_2$, no se observan indicios claros de comportamiento tipo NFL en la zona donde desaparece el orden magnético.

A continuación analizaremos un poco más en detalle los resultados obtenidos.

4.2.1. Evolución de la entropía electrónica

La entropía electrónica fue calculada a partir de las curvas de $C_{\text{el}}(T)/T$ presentadas en la figura 4.8 mediante la ecuación 3.3. En la figura 4.10-a presentamos los resultados de S_{el} de las muestras $x = 0, 0,2, 0,4$ y $0,6$ en unidades de $R \ln 2$. El orden magnético se ve claramente reflejado en la medición correspondiente al CeRh_2Si_2 que tiene curvatura positiva hasta el quiebre observado en T_{N1} . Según lo visto en las figuras 4.6 y 4.8 la transición magnética se ensancha para $x > 0$, lo que provoca que en la muestra $x = 0,2$ la transición magnética se refleje como un suave “hombro”. En esta muestra $S_{\text{el}}(T)$ se encuentra por encima de $S_{\text{el}}(x=0, T)$ en todo el rango de T medido, ya que la muestra $x = 0$ se encuentra aún en la fase ordenada. Para poder comparar la evolución de la temperatura característica en el sistema $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$ recurrimos al valor $\Delta S_{\text{el}}^{25\text{K}} \equiv S_{\text{el}}(T = 25\text{ K})$.¹³ A partir de $x = 0,2$ $\Delta S_{\text{el}}^{25\text{K}}(x)$ evoluciona en forma no uniforme, pasando por un mínimo en $x = 0,6$, como se muestra en el diagrama de fases de la figura 4.11. Para determinar la temperatura de Kondo, $T_{\text{K}}(x)$, recurrimos nuevamente al modelo de impureza de Desgranges y Schotte de la referencia [26], tal y como procedimos con el $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$. La temperatura de Kondo así calculada evoluciona en forma no monótona y será discutida en el contexto del diagrama de fases presentado en la sección 4.2.3.

¹³Realizamos el análisis a $T = 25\text{ K}$ ya que es la máxima temperatura medida en todas las muestras.

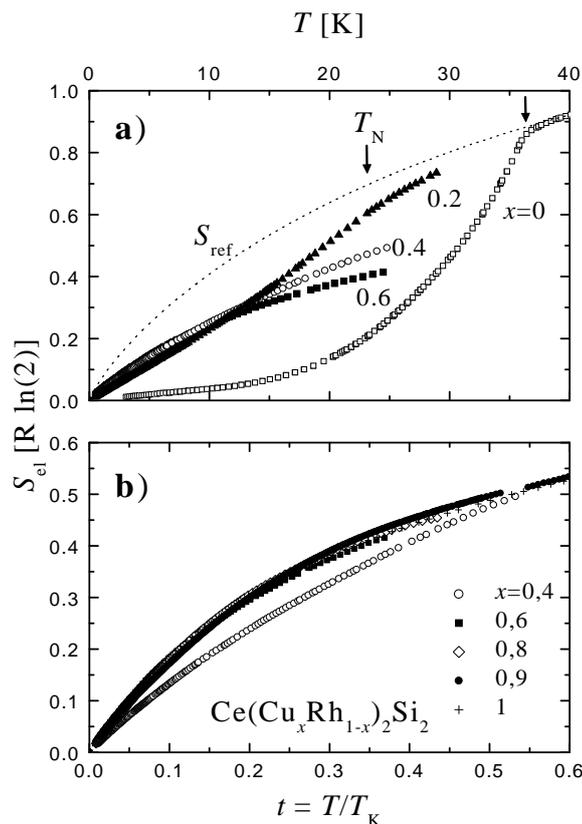


Figura 4.10: Evolución de la entropía electrónica $S_{el}(T, x)$ de las muestras medidas. En el panel superior, a), se presentan las curvas correspondientes a la región rica en Rh e intermedia del diagrama de fases. Se incluye además la función de referencia para la entropía S_{ref} . Las flechas indican la posición de T_{N1} . En el panel b) se presentan los datos correspondientes a $x > 0,2$ en la escala reducida de temperaturas $t = T/T_K$.

La entropía permite diferenciar claramente dos zonas en el diagrama de fases magnéticas del $Ce(Cu_xRh_{1-x})_2Si_2$. La primera zona corresponde a la región ordenada rica en Rh. En el sistema $Ce(Pd_zRh_{1-z})_2Si_2$ estudiado anteriormente [8] pudo definirse en el extremo $z < 0,4$ una función de referencia para el calor específico que contiene toda la entropía que se puede condensar en la fase ordenada. Por su similitud con lo que ocurre en los superconductores se definió a éste como el “estado normal” [12, 27], ver la sección 1.4. En la figura 4.10-a se presenta dicha función de referencia, $S_{ref}(T) = 0,03 \cdot T \cdot [0,434 - \log(T/90)]$ R ln 2, definida en forma similar a lo hecho en [27].¹⁴ A pesar del rango reducido de nuestra medición, en $x = 0,2$ se observa una tendencia hacia S_{ref} por sobre T_{N1} . Esto no puede ser observado en $x = 0,4$, que claramente presenta una dependencia distinta a alta temperatura. Cabe

¹⁴La función elegida como referencia $S_{ref}(T)$ surge de integrar un calor específico logarítmico. Una diferencia importante es que el sistema $Ce(Cu,Rh)_2Si_2$ no muestra esta dependencia logarítmica en $C_{el}(T)$, que justifica la funcionalidad elegida.

mencionar entonces que en el sistema $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$ el empleo de una función de referencia estaría restringido a un rango muy pequeño en las proximidades de $x = 0$.

La segunda zona en el diagrama de fases corresponde a las muestras con $x > 0,4$. En estas muestras, la entropía sigue una dependencia común a bajas temperaturas, pero su escala es la temperatura normalizada por T_K . Esto puede ser visto en el panel inferior de la figura 4.10 en el que se grafica S_{el} en función de la temperatura reducida $t = T/T_K$ (con la T_K determinada en esta sección). Nuevamente $x = 0,4$ aparece como la concentración de cambio de régimen pues su funcionalidad es claramente distinta a la de las otras muestras presentadas.

4.2.2. La anomalía en T_a

Como ya indicamos, la resistividad eléctrica de la muestra $x = 0,8$ presenta un quiebre en su dependencia de bajas temperaturas que coincide en temperatura con la anomalía observada en el calor específico, ver las figuras 4.9 y 4.8 respectivamente. La anomalía en cuestión se observa en las muestras ricas en Cu a una temperatura aproximadamente constante $T_a \approx 5$ K. En los sistemas 1-2-2 se han encontrado anomalías similares tanto intrínsecas como extrínsecas. En el sistema $\text{Ce}(\text{Cu}_y\text{Pd}_{1-y})_2\text{Si}_2$ pudo observarse una anomalía de carácter ferromagnético de origen foráneo, [9] atribuible a la solución sólida $\text{CeCu}_{1-x}\text{Si}_{1+x}$. [2] Sin embargo, en dicho sistema la anomalía fue estudiada mediante la preparación de una muestra con exceso de metal de transición, la aleación $\text{Ce}(\text{Cu}_{0,85}\text{Pd}_{0,15})_{2,2}\text{Si}_2$.¹⁵ Dicha muestra no evidenció indicios de la contribución ferromagnética en la susceptibilidad magnética pero conservó una anomalía en el calor específico. En este caso hemos estudiado la magnetización de la muestra $x = 0,8$ (con concentración nominal del metal T), no encontrando diferencia entre las mediciones realizadas por procesos FC y ZFC. La magnetización $M(H)$ a campos de hasta 50 kOe muestra una dependencia similar a 4,5 K y a 8 K (por debajo y encima de T_a , con un cambio muy ligero de pendiente entre ambas mediciones). La susceptibilidad $\chi(T) \equiv M(T)/H$ medida a distintos campos muestra una reducción al aumentar el campo H , pero tampoco esta evidencia resulta concluyente.

En resumen, no se puede descartar el carácter extrínseco de la anomalía observada, aunque sería necesario medir una muestra con exceso de metal T. Mencionemos de todas formas que se han observado anomalías similares en sistemas como el $\text{Ce}(\text{Ru}_z\text{Pd}_{1-z})_2\text{Si}_2$ [28] y el $\text{Ce}(\text{Ru}_z\text{Rh}_{1-z})_2\text{Si}_2$ [29], asociadas a un ordenamiento AF débil y a fases con ondas de densidad de espín (SDW).

4.2.3. Comportamiento tipo II del $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$

Con los datos presentados en la tabla 4.2 podemos confeccionar el diagrama de fases magnéticas del $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$ que se presenta en la figura 4.11. En dicha figura puede observarse la evolución de las temperaturas de orden $T_{N1}(x)$ y $T_{N2}(x)$, de la temperatura de Kondo $T_K(x)$, del coeficiente γ y de la entropía $\Delta S_{\text{el}}^{25\text{K}}(x)$. Nuevamente, la desaparición del orden magnético está asociada a un

¹⁵El exceso de metal T en la composición CeT_2Si_2 evita la formación del $\text{CeCu}_{1-x}\text{Si}_{1+x}$ donde el Cu es deficitario.

aumento de la hibridización, representado por un aumento de T_K . Sin embargo, este incremento de $T_K(x)$ es muy suave en este sistema, distinto al caso visto en el $\text{Ce}(\text{In},\text{Sn})_3$. Además, la transición T_{N1} no puede ser seguida a temperatura nula, cortándose su evolución alrededor de $T_{N1}(x = 0,3) = 21$ K. Esto representa una reducción de sólo un 55 % respecto del valor $T_{N1}(x = 0) = 36$ K. Volviendo a la evolución de la temperatura de Kondo, en ésta se observa un comportamiento no monótono, pues alcanza un máximo para $x = 0,6$ y luego se reduce fuertemente en las proximidades del compuesto estequiométrico CeCu_2Si_2 . En las cercanías de este compuesto, $x \approx 1$, se verifica también un aumento importante de $\gamma(x)$ y de la temperatura a la cual se observa el máximo de bajas temperaturas T_{maxLO}^ρ . Este tipo de efectos han sido asociados a la recuperación de la coherencia en concentraciones cercanas al compuesto estequiométrico, que en principio se destruye por efectos de desorden de aleación.[30]

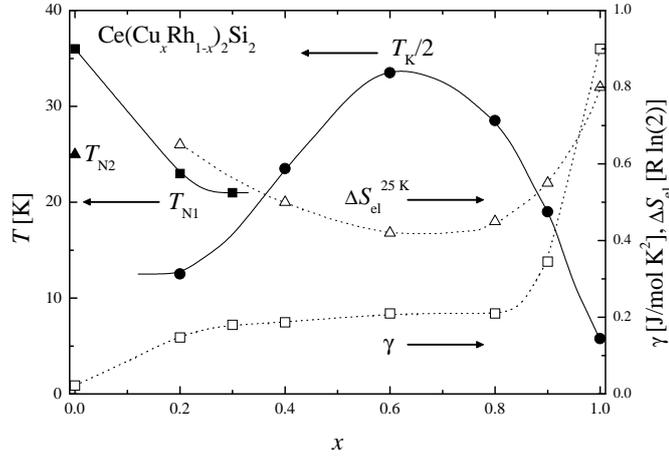


Figura 4.11: Diagrama de fases magnéticas del sistema $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$ en el que se presentan las evoluciones de las temperaturas de orden antiferromagnético $T_{N1}(x)$ y $T_{N2}(x)$, de la temperatura de Kondo T_K , del coeficiente lineal de $C_{\text{el}}(T)$ $\gamma(x)$ y de la entropía 25 K $\Delta S_{\text{el}}^{25\text{K}}$.

Es importante discutir la evolución del volumen de la celda unidad en función de la concentración de Cu. Como ya mencionamos, se produce una desviación respecto del comportamiento lineal alrededor de $x = 0,6$. Este comportamiento no debe ser confundido con lo discutido en el capítulo 3 sobre el sistema $\text{Ce}(\text{In},\text{Sn})_3$ donde el cambio de volumen está asociado a una inestabilidad de valencia. A diferencia de dicho sistema, en el $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$ ninguno de los extremos tiene un estado fundamental tipo valencia intermedia. En el caso del CeRh_2Si_2 esto resulta claro pues el compuesto se ordena magnéticamente. En el caso del CeCu_2Si_2 la posibilidad de observar comportamiento de valencia intermedia ha sido discutida,[25] pero fue descartada por varias razones. Entre ellas: se puede identificar mediante experimentos de difracción de neutrones la distribución de los niveles de campo cristalino, la espectroscopía de fotoemisión detecta valencia casi trivalente y en $\rho(T)$ se observa una

loma alrededor de $T \approx 90$ K. Este sistema evidencia además que no hay cambios de valencia en la zona de concentraciones intermedias, a pesar de un leve aumento de la temperatura de Kondo.

Estos argumentos permiten descartar en el $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$ una interpretación como la realizada por Sampathkumaran *et al.* [31] en el sistema $\text{Ce}(\text{Ni}_y\text{Rh}_{1-y})_2\text{Si}_2$. En dicho sistema se observa para $y = 0,2$ y $0,3$ un claro máximo en la dependencia de $\chi(T)$, similar al observado en $x = 0,2$, que fue asociado a un estado fundamental de VI como el del compuesto estequiométrico CeNi_2Si_2 . Algo a tener en cuenta es que el máximo de $\chi(T)$ para $y = 0,2$ se encuentra centrado en $T > T_{\text{N1}}(x = 0)$. Este no es el caso del sistema que estamos investigando, el $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$, por lo cual el análisis que hemos llevado a cabo para poder determinar la temperatura de orden T_{N1} a través de $d\chi T/dT$ es apropiado. En la figura 4.6 se puede observar que la señal de $d\chi T/dT$, proporcional al calor específico de la contribución magnética y por ende relacionado con la entropía de este reservorio, desaparece entre $x = 0,3$ y $0,4$ a temperatura finita. El $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$ cumple con la condición necesaria para pertenecer al grupo de diagramas de fases tipo II.

De acuerdo a lo expuesto, la evolución de este sistema puede ser dividida en una región rica en Rh, $x < 0,4$, en la que se observa la evanescencia del orden magnético, una región intermedia dominada por el desorden en la cual $T_{\text{K}}(x)$ pasa por un máximo y una tercera región para $x \geq 0,9$ en la que se recupera el comportamiento coherente observado en el CeCu_2Si_2 . Sin embargo, las regiones intermedia y rica en Cu pueden ser descriptas, desde el punto de vista de su entropía electrónica, a través de un solo parámetro que es la temperatura de Kondo.

Comparación con el sistema $\text{Ce}(\text{Pd}_z\text{Rh}_{1-z})_2\text{Si}_2$

La desaparición del orden magnético en el extremo rico en Rh del $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$ (que abreviaremos “Cu-Rh”) es similar a la observada en el $\text{Ce}(\text{Pd}_z\text{Rh}_{1-z})_2\text{Si}_2$ (Pd-Rh). El hecho de que la fase ordenada se desvanezca cuando T_{N1} tiene aún un valor finito los ubica dentro de la clasificación de diagramas de fases tipo II. Existen sin embargo algunos detalles que muestran que los sistemas son disímiles. El primero tiene que ver con la variación total de la temperatura de orden AF: en el Cu-Rh $T_{\text{N1}}(x)$ satura alrededor de los 20 K, es decir, a 55% de $T_{\text{N1}}(x = 0) = 36$ K. En el caso del Pd-Rh esta saturación se produce alrededor de los 15 K. Otra diferencia es la pendiente con que T_{N1} parte de $x = 0$: $\Delta T_{\text{N1}}/\Delta x \approx 0,65$ K/%Cu en el Cu-Rh y $\Delta T_{\text{N1}}/\Delta z \approx 1,8$ K/%Pd en el Pd-Rh.[8, 12] Estas pequeñas diferencias pueden ser interpretadas como consecuencia de la anisotropía en los compuestos extremos de los sistemas tratados. Como ya se mencionó, el CePd_2Si_2 tiene un plano fácil de magnetización, mientras que el CeRh_2Si_2 y el CeCu_2Si_2 tienen un eje fácil. La reducción más pronunciada del orden magnético en el Pd-Rh puede estar relacionada con el cambio de la orientación del momento magnético en la estructura tetragonal. Aún así, el presente estudio prueba que la desaparición de T_{N1} a temperatura finita no es consecuencia de la anisotropía. En el caso del sistema $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$ existe otro ingrediente que puede ser responsable de la desaparición del orden magnético por frustración,

y es que a la concentración $x = 0,3$ el cociente c/a cruza el valor $\sqrt{6} \approx 2,45$ en el que cambian segundos y terceros vecinos Ce–Ce. Esto podría conducir a una situación frustrada porque los coeficientes de intercambio entre segundos vecinos es ferromagnético y entre terceros vecinos es antiferromagnético, según lo deducido en el compuesto CeRh_2Si_2 . [32]

Por último, vale mencionar que en el sistema Cu-Rh no se observan claros indicios de comportamiento tipo NFL como sí ocurre en el Pd-Rh. [12]

4.3. Resumen y Conclusiones

De los resultados y de la discusión presentados en el sistema $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$ podemos rescatar las siguientes observaciones:

- El valor de la temperatura de orden antiferromagnética $T_{N1}(x)$ cae al reemplazar Rh por Cu y satura alrededor de 20 K. Para concentraciones $x > 0,3$ la transición magnética no ha sido detectada. La segunda transición magnética $T_{N2}(x)$ no es observada en la muestra $x = 0,2$.
- La temperatura de Kondo T_K varía suavemente entre $x = 0$ y $x = 0,3$, por lo que es posible definir una función de referencia para la entropía electrónica. Esto, junto a lo indicado en el punto anterior constituyen al $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$ en un ejemplo de sistema tipo II.
- La región intermedia del diagrama de fases $0,3 < x < 0,9$ está dominada por un fuerte desorden. A pesar de que el coeficiente γ permanece aproximadamente constante, T_K evoluciona en forma no monótona.
- En el extremo rico en Cu se observa un importante aumento de γ y la reducción de T_K . Para la concentración $x = 0,9$ la anomalía magnética observada tiene un desarrollo máximo.

A pesar de la evolución compleja que tiene la temperatura $T_K(x)$ es de esperar que la hibridización entre el estado $4f$ y la banda de conducción aumente al incrementar x entre los extremos estequiométrico CeRh_2Si_2 y CeCu_2Si_2 .

El desorden debido a la aleación y la fuerte anisotropía parecen dominar las propiedades de este sistema, en particular en la zona intermedia del diagrama de fases. El desorden se evidencia fundamentalmente en la resistividad eléctrica, mientras que la fuerte anisotropía puede observarse claramente reflejada en las mediciones de susceptibilidad magnética y en la aparición de texturas en las muestras. Los resultados obtenidos en el $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$ muestran que la desaparición del orden magnético en el sistema $\text{Ce}(\text{Pd}_z\text{Rh}_{1-z})_2\text{Si}_2$ no es debida a la anisotropía, aunque ésta es quizás responsable de la supresión más abrupta observada en este último sistema.

Bibliografía

- [1] F. Steglich *et al.*, Phys. Rev. Lett. **43**, 1892 (1979).
- [2] R. Müller-Reisener, Diplomarbeit, Institut für Festkörperphysik, Technische Hochschule Darmstadt, Alemania, 1995.
- [3] R. Modler *et al.*, Physica B **206 & 207**, 586 (1995).
- [4] R. Movshovich *et al.*, Phys. Rev. B **53**, 8241 (1996).
- [5] R. Movshovich *et al.*, Physica B **223-224**, 126 (1996).
- [6] A. Loidl *et al.*, Physica B **156-157**, 794 (1989).
- [7] J. G. Sereni y O. Trovarelli, J. Magn. Magn. Mater. **140-144**, 885 (1995).
- [8] M. G. Berisso, Tesis Doctoral, Instituto Balseiro, C.N.E.A. y U.N.Cuyo, Bariloche, Argentina, 2002.
- [9] M. G. Berisso *et al.*, Phys. Rev. B **58**, 314 (1998).
- [10] O. Trovarelli *et al.*, J. Alloys Comp. **275-277**, 569 (1998).
- [11] M. G. Berisso *et al.*, Physica B **259-261**, 68 (1999).
- [12] M. G. Berisso *et al.*, Eur. Phys. J. B **30**, 343 (2002).
- [13] R. Feyherherm *et al.*, Physica B **206 & 207**, 596 (1995).
- [14] K. Ishida *et al.*, Phys. Rev. Lett. **82**, 5353 (1999).
- [15] R. J. Elliott, en *Magnetic Properties of Rare Earth Metals*, editado por R. J. Elliott (Plenum Press, London, Great Britain, 1972), Cap. 1, pp. 1–16.
- [16] T. Graf *et al.*, Phys. Rev. B. **57**, 7442 (1998).
- [17] *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, 2 ed. (ASM International, Ohio, United States, 1991).
- [18] R. Settai *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 2260 (1997).
- [19] O. Trovarelli *et al.*, Phys. Rev. B **56**, 678 (1997).
- [20] S. Araki *et al.*, J. Phys. Soc. Jap. **67**, 2915 (1998).

-
- [21] L. J. de Jongh y A. R. Miedema, *Adv. Phys.* **23**, 1 (1974).
- [22] E. S. R. Gopal, *Specific Heats at Low Temperatures, The International Cryogenics Monograph Series* (Heywood Books, London, Great Britain, 1966).
- [23] J. D. Thompson *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **54-57**, 377 (1986).
- [24] A. Severing *et al.*, *Phys. Rev. B* **39**, 4164 (1989).
- [25] W. Lieke *et al.*, *J. Appl. Phys.* **53**, 2111 (1982).
- [26] H. U. Desgranges y K. D. Schotte, *Phys. Lett.* **91A**, 240 (1982).
- [27] J. G. Sereni, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 2139 (2001).
- [28] M. J. Besnus *et al.*, *Physica B* **206-207**, 295 (1995).
- [29] T. Nakano *et al.*, *Physica B* **312 & 313**, 440 (2002).
- [30] A. Mielke *et al.*, *Phys. Rev. B* **49**, 10051 (1994).
- [31] E. V. Sampathkumaran *et al.*, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20**, L53 (1987).
- [32] H. Abe *et al.*, *Physica B* **246 & 247**, 141 (1998).

Capítulo 5

El sistema hexagonal

CePd_{2-x}Ni_xAl₃

El descubrimiento de superconductividad en CeCu₂Si₂ fue seguido por el rápido hallazgo de fermiones pesados superconductores en compuestos de uranio: en 1983 Ott *et al.* encontraron superconductividad (SC) en el UBe₁₃ a $T_{SC} = 0,9$ K; [1] en 1984 Stewart *et al.* hicieron lo mismo en UPt₃ a $T_{SC} = 0,54$ K; [2] mientras que en 1985 Palstra *et al.* hallaron que el URu₂Si₂ es superconductor a $T_{SC} = 1,5$ K. [3] El hecho de observar superconductividad en estos compuestos es sorprendente, tanto por estar asociada con cuasipartículas de una masa efectiva muy grande como por observarse en compuestos de naturaleza magnética.¹ Un claro ejemplo de esto es el mencionado URu₂Si₂, en el que la SC coexiste con una fase AF con $T_N = 17,5$ K. [3] Esto motivó una búsqueda sistemática de superconductividad en fermiones pesados que llevó a Geibel *et al.* al descubrimiento en 1991 de superconductividad en UNi₂Al₃ y UPd₂Al₃. [4, 5] Ambos compuestos se ordenan AF a mayor temperatura, por lo cual también presentan coexistencia de magnetismo y superconductividad. Las propiedades observadas en los compuestos de U condujeron al estudio de los compuestos en base a Ce, CeNi₂Al₃ y CePd₂Al₃, que también cristalizan en la estructura hexagonal tipo PrNi₂Al₃, ver la figura 5.1. Aunque en ninguno de ellos se encontró superconductividad, en el compuesto de Pd se encontró orden AF y comportamiento tipo valencia intermedia en el compuesto de Ni. La aleación de estos dos compuestos isoestructurales debe conducir a la desestabilización del orden magnético presente en el CePd₂Al₃, que es el comportamiento que nos interesa estudiar.

El CePd₂Al₃ fue clasificado como un fermión pesado con orden AF por debajo de $T_N = 2,8$ K. [6] Mediante experimentos de difracción de neutrones pudo determinarse la magnitud del momento ordenado $m_{Ce} \approx 0,47 \mu_B$, con vector de propagación $\vec{Q} = (0, 0, \frac{1}{2})$. [7, 8] Algunas de sus llamativas propiedades son el alto valor $C_P/T|_{T \rightarrow 0} = 380$ mJ/molK² y la poca entropía colectada a T_N , $\Delta S(T = T_N) = 0,4 R \ln 2$, ambas evidencias de una interacción de Kondo fuerte. [6] También es de destacar la configuración de niveles de campo cristalino, con dos dobletes muy próximos en energía ($\Delta_1 \approx 33$ K) y un tercer doblete separado alrededor

¹En un superconductor ordinario se espera que una pequeña concentración de impurezas magnéticas destruyan por completo la superconductividad.

de 800 K del fundamental.[9] Finalmente, mencionemos que en el CePd_2Al_3 la observación de orden magnético es fuertemente dependiente del proceso de fabricación de la muestra. Mentink *et al.* [9] discutieron la influencia crítica que tiene en esta observación la posición exacta del Al en los sitios disponibles de la red. Para ello analizaron muestras mono y policristalinas, con y sin recocido. Sólo en las muestras policristalinas con recocido hallaron orden AF, y asignaron la ausencia de antiferromagnetismo en los monocristales a deficiencia (menor al 2%) de Al y ocupación aleatoria del sitio del Al en el policristal sin recocido.[9]

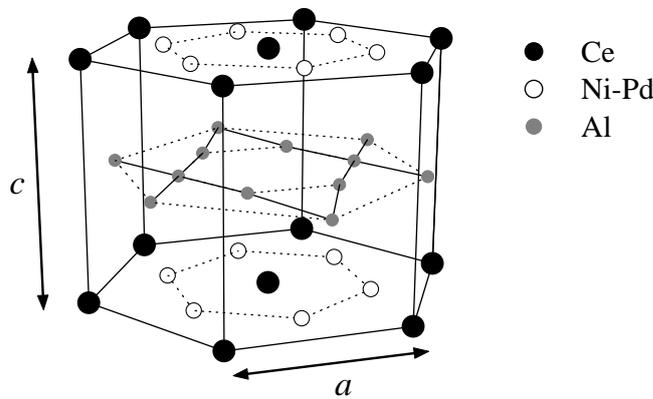


Figura 5.1: Estructura cristalina hexagonal tipo PrNi_2Al_3 del $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$ (grupo espacial $P6/mmm$). Los iones de Ce se encuentran en los planos basales junto al Pd–Ni, con los iones de Al ubicados entre planos. Notar que a y c no se encuentran a escala.

Por otra parte, el CeNi_2Al_3 presenta un comportamiento del tipo de valencia intermedia.[10, 11] Al igual que en el CeSn_3 la susceptibilidad magnética presenta un mínimo a $T \approx 100$ K y un máximo alrededor de 300 K. Coldea *et al.* compararon el comportamiento del CeNi_2Al_3 con el compuesto de referencia (sin electrón $4f$) YNi_2Al_3 mediante susceptibilidad y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Sus resultados confirman la valencia intermedia del Ce en el compuesto, siendo la ocupación del nivel $4f$ $n_f \approx 0,85$. [11] En los compuestos CeNi_2Al_3 e YNi_2Al_3 no es de esperar una contribución magnética del Ni debido a la transferencia de carga del Ce–Y y del Al a la banda $3d$ del Ni.[11]

Al igual que en el $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$, discutido en el capítulo 3, es de esperar que el dopaje de CePd_2Al_3 con Ni produzca la transición entre un estado fundamental magnéticamente ordenado y uno no magnético. Esto fue demostrado por K. Fujiwara *et al.* [12] mediante mediciones de NMR con las que se determinó la concentración crítica, $x_c \approx 0,5$. Este resultado fue luego confirmado por A. Galatanu *et al.* empleando $C_P(T)$, $\chi(T)$ y $\rho(T)$ a $T > 1,2$ K,[13] quienes encontraron además comportamiento tipo NFL alrededor de x_c . El reducido rango de temperaturas en el que se realizó el primer estudio del sistema $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$ y algunas características

sobresalientes de este sistema, que luego mencionaremos, motivaron las mediciones detalladas de calor específico a menor temperatura llevadas a cabo en nuestro grupo. Esta propiedad termodinámica resulta básica en el estudio del orden magnético y del comportamiento tipo NFL, aunque como luego discutiremos, mediciones de susceptibilidad magnética podrían proveer información más concluyente.

5.1. Resultados

5.1.1. Preparación y caracterización de las muestras

Las muestras seleccionadas para este estudio fueron provistas por el Dr. E. Bauer del Instituto de Física Experimental de la Universidad de Viena (Austria). Se trata de las mismas muestras utilizadas en la referencia [13], con concentraciones $x = 0,03, 0,06, 0,1, 0,15, 0,2, 0,3, 0,35, 0,4, 0,45, 0,5, 0,7$ y $1,0$. En la preparación de las mismas se emplearon cantidades estequiométricas de los elementos puros, que fueron fundidos reiteradas veces en un horno de inducción de alta frecuencia. Como ya ha sido mencionado, el tratamiento térmico de las muestras es fundamental: el mismo consistió en un recocido de 2 semanas a 900°C . El análisis de rayos-X no mostró señales debidas a fases espurias y permitió determinar los parámetros de red que presentaremos a continuación.

Parámetros de red

Como ya se mencionó, el sistema $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$ cristaliza en la estructura hexagonal tipo PrNi_2Al_3 (una variante de la estructura CaCu_5) cuyos parámetros de red $a(x)$ y $c(x)$ son presentados en la figura 5.2 junto a los valores informados en la referencia [6] para el CePd_2Al_3 . Los parámetros de red, al igual que el volumen de la celda $V(x)$ y relación c/a , evolucionan en forma lineal entre el CePd_2Al_3 y el CePdNiAl_3 , según se muestra en la mencionada figura. El efecto del dopaje en la evolución de $V(x)$ es el esperado, pues el Ni y el Pd son átomos isoelectrónicos con radios iónicos distintos ($r_{\text{Ni}} < r_{\text{Pd}}$). En la estructura hexagonal, ver la figura 5.1, el Ce se encuentra más próximo al sitio del metal de transición T (T=Pd o Ni) que al sitio ocupado por el Al. Mentink *et al.* han propuesto que debido a la corta distancia Ce–T existe una fuerte hibridización intraplano que explica el fuerte efecto Kondo, responsable del reducido valor del momento ordenado observado en CePd_2Al_3 . [9] La reducción lineal de la distancia Ce–T entre $d_{\text{Ce-T}}(x=0) \approx 3,16 \text{ \AA}$ y $d_{\text{Ce-T}}(x=1) \approx 3,14 \text{ \AA}$ permite anticipar el aumento de la hibridización del electrón $4f$ con la banda de conducción. De igual manera, la reducción lineal del volumen $V(x)$ entre CePd_2Al_3 y CePdNiAl_3 indicaría que el ingreso al estado de valencia intermedia observado en el CeNi_2Al_3 debe ocurrir aún a mayor concentración de Ni, es decir, $x > 1,0$.

5.1.2. Susceptibilidad magnética

Se presentan en la figura 5.3 las mediciones de $\chi(T)$ realizadas con un campo magnético aplicado $H = 10 \text{ kOe}$ en algunas de las muestras estudiadas. Incluimos

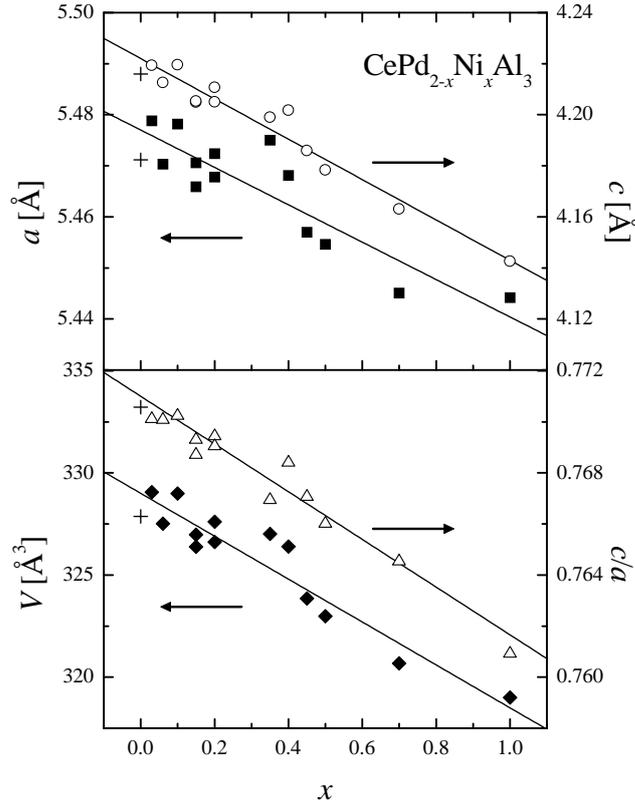


Figura 5.2: Parámetros de red a y c (panel superior), volumen V y relación c/a (panel inferior) de la estructura hexagonal tipo PrNi_2Al_3 en que cristaliza el sistema $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$. Con cruces se indican los valores tomados de la referencia [6].

además, para su comparación, los datos de $\chi(T)$ obtenidos de las concentraciones $x = 0, 0,2, 0,26$ y 2 tomados de la referencia [14]. Como puede observarse, la transición AF del CePd_2Al_3 a $T_N = 2,8\text{K}$ se encuentra casi en el límite inferior de medición del magnetómetro empleado. A pesar de ello, dicha transición puede ser claramente observada en los datos tomados de la literatura, y en las muestras con $x = 0,03$ y $0,06$. En la muestra con $x = 0,15$ ya no se detecta un máximo en $\chi(T)$, aunque el mismo se hace evidente a $T_N \approx 2,7\text{K}$ en una medición realizada con un campo magnético inferior, $H = 1\text{kOe}$. Al aumentar la concentración de Ni, $\chi(T)$ se reduce a bajas temperaturas a $\chi(T = 2\text{K}) \approx 0,03\text{emu/mol}$ para $x = 0,35, 0,45$ y $0,5$, y luego sufre una reducción extra a $\chi(T = 5\text{K}) \approx 0,016\text{emu/mol}$ para $x = 0,7$ y $1,0$. Entre el CePdNiAl_3 y el CeNi_2Al_3 se espera encontrar la concentración característica x_{VI} alrededor de la cual el sistema evoluciona a un estado fundamental tipo valencia intermedia.[15]

A altas temperaturas la susceptibilidad puede ser descrita por una dependencia tipo Curie-Weiss: $\chi(T) = C_{\text{eff}}/(T + \Theta_{\text{CW}})$. Del ajuste lineal de los datos de $1/\chi(T)$ en el rango $150 \leq T < 300$ se determinan los parámetros presentados en la figura 5.4-a. La temperatura de Curie-Weiss, $\Theta_{\text{CW}}(x)$, crece monótonamente con la concentración de Ni entre $x = 0,03$ y $x = 1,0$, mientras que el momento efec-

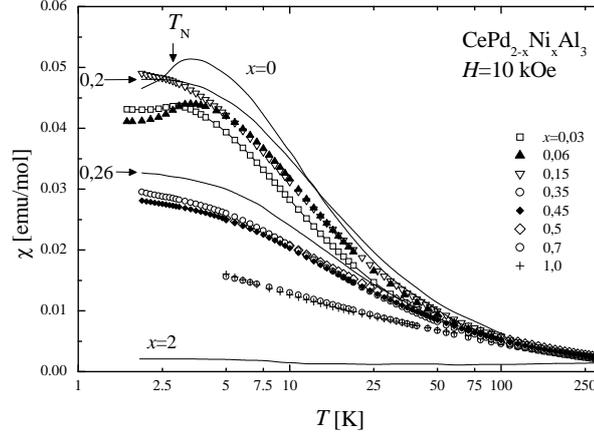


Figura 5.3: Susceptibilidad magnética $\chi(T)$ de algunas de las muestras estudiadas (campo aplicado $H = 10$ kOe). Se incluyen las curvas correspondientes a $x = 0, 0,2, 0,26$ y 2 tomados de la referencia [14] (en línea continua).

tivo $\mu_{\text{eff}}(x) \approx \sqrt{8C_{\text{eff}}(x)}$ aumenta levemente y se mantiene alrededor del valor $\mu = 2,54 \mu_B$ del multiplete $J = \frac{5}{2}$ hasta $x = 0,7$. El aumento de $\Theta_{\text{CW}}(x)$ puede estar relacionado con el aumento de la hibridización del nivel $4f$ con la banda, lo que produce el incremento de T_K . El observar un valor $\mu_{\text{eff}} \approx 2,54 \mu_B$ correspondiente al multiplete completo no debe ser tomado como un hecho demasiado significativo, pues como discutiremos luego el segundo doblete excitado se encuentra alrededor de 1000 K sobre el doblete fundamental. La variación de la separación entre los niveles de campo cristalino puede conducir a esta variación del μ_{eff} . Al igual que en el $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ se espera que al aumentar x los niveles de campo cristalino se desdibujen y la degeneración del multiplete fundamental completo $J = \frac{5}{2}$ vuelva a aparecer. En la sección 5.2.1 discutiremos en más detalle la estructura de niveles debidos al campo cristalino.

Variación de la energía interna magnética

También aquí recurrimos al análisis de la variación de la energía interna magnética para definir la temperatura de transición. En la figura 5.4-b) presentamos $dU_{\text{mag}}/dT \equiv d(\chi T)/dT$ de las muestras con $x = 0,03, 0,06, 0,15$ y $0,35$ junto a las curvas correspondientes a $x = 0, 0,2$ y $0,26$ tomadas de la referencia [14]. Asociando el máximo de $d(\chi T)/dT$ (máxima variación de la energía magnética) con T_N . Debido al límite de mínima temperatura de la medición de susceptibilidad no se detecta máximo alguno para $x > 0,15$. De todas formas, luego veremos que el máximo de $d(\chi T)/dT$ coincide con el máximo del calor específico $C_{\text{el}}(T)/T$, lo cual nos permite rastrear la fase magnética a menor temperatura.

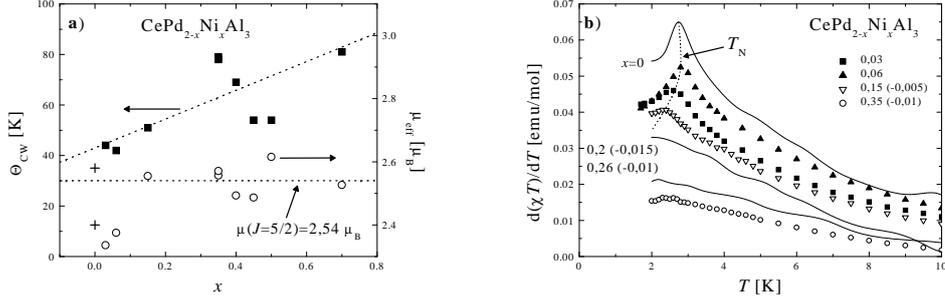


Figura 5.4: Análisis de la susceptibilidad magnética del $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$. **a)** Evolución de Θ_{CW} y $\mu_{\text{eff}} \propto \sqrt{C_{\text{eff}}}$ en el rango $0 \leq x < 0,8$. Las rectas corresponden al ajuste lineal de los datos: $\Theta_{\text{CW}}(x) = 43 + 57x$ [K] y al valor del momento magnético del multiplete completo $\mu = 2,54 \mu_{\text{B}}$. Con cruces se muestran los datos tomados de la referencia [6]. **b)** $d(\chi T)/dT$ vs. T de las muestras con $x < 0,4$. Con líneas llenas se presentan las curvas calculadas a partir de los datos tomados de [14] correspondientes a $x = 0, 0,2$ y $0,26$. La línea punteada esquematiza la evolución de $T_{\text{N}}(x)$.

5.1.3. Calor específico

Como ya dijimos, el reducido valor de $T_{\text{N}}(x = 0)$ hace difícil el estudio de la transición magnética mediante $\chi(T)$, sin embargo esto facilita el estudio realizado mediante el calor específico. Esto se debe principalmente a que la contribución de fonones $C_{\text{red}}(T)$ es poco relevante en el rango de temperaturas de interés ($T < 7$ K). Por ello hemos considerado que la contribución $C_{\text{red}}(T)$ para las concentraciones $0 \leq x \leq 1$ es independiente de x y está descrita por el calor específico del compuesto LaPd_2Al_3 . Según lo discutido en el capítulo anterior, el calor específico de la “referencia de lantano” puede ser descrito como la suma de un término debido a electrones y otro término debido a la “red”. El calor específico del LaPd_2Al_3 ha sido tomado de la referencia [16] y ajustado entre $0 < T < 30$ K por la funcionalidad (ver la sección 4.1.3):

$$\begin{aligned} \frac{C_{\text{P}}(T)}{T} &= \gamma + \frac{C_{\text{red}}(T)}{T} \\ &= 9,4 \times 10^{-3} + 3,1 \times 10^{-4} T^2 + 1,18 \times 10^{-6} T^4 - 8,9 \times 10^{-10} T^6. \end{aligned} \quad (5.1)$$

El valor de $\gamma = 9,4 \times 10^{-3} \text{ J/mol K}^2$ es próximo al valor que se encuentra en las referencias de La de los compuestos 1-2-2, mientras que $\beta = 3,1 \times 10^{-4} \text{ J/mol K}^3$ es un 50% mayor al encontrado en dichos compuestos (las unidades de los parámetros de orden superior son equivalentes a las especificadas en la tabla 4.1). El valor de β del compuesto LaPd_2Al_3 corresponde a una temperatura de Debye $\Theta_{\text{D}} = 340$ K.

La contribución electrónica al calor específico de algunas de las muestras estudiadas es presentada en la figura 5.5 en la representación C_{el}/T vs. T , en escala logarítmica. Para lograr una presentación más clara, hemos separado las concentraciones $x \leq 0,2$ en el panel superior (a) y las concentraciones $x \geq 0,2$ en el

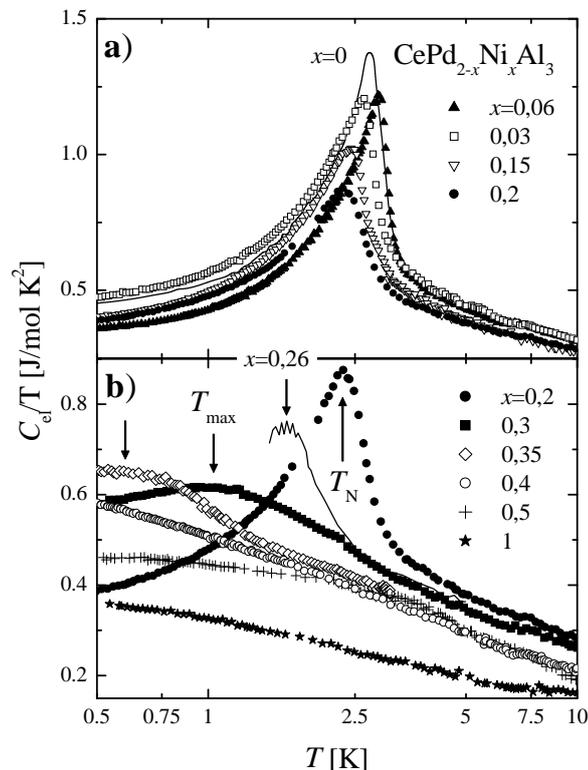


Figura 5.5: Calor específico electrónico $C_{el}(T)$ del sistema $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$ para $x < 1$. En el panel a) presentamos los datos para $x \leq 0,2$ junto a los datos del CePd_2Al_3 ($x = 0$) tomados de la referencia [6]. En el panel b) se muestran los datos para $x \geq 0,2$ junto a los de la aleación $\text{CePd}_{1,74}\text{Ni}_{0,26}\text{Al}_3$ tomados de la referencia [14]. Las flechas indican la posición de T_N y de T_{max} , ver el texto.

panel inferior (b). Se incluyen además los datos correspondientes al compuesto estequiométrico CePd_2Al_3 tomados de la referencia [6] y de la aleación $\text{CePd}_{1,74}\text{Ni}_{0,26}\text{Al}_3$ tomados de la referencia [14]. A partir de estas mediciones puede seguirse la evolución del estado fundamental del sistema que cambia de magnéticamente ordenado a no ordenado. Notemos primero que en el compuesto CePd_2Al_3 la transición magnética difiere de las observadas en los otros compuestos estequiométricos estudiados, CeIn_3 y CeRh_2Si_2 , donde la transición es del tipo campo medio. Además, el salto en la transición es $\Delta C_P \approx 2,5 \text{ J/mol K}$, que difiere mucho del valor esperado, $\Delta C_P = 12,5 \text{ J/mol K}$. Esto constituye un primer indicio de la alta temperatura de Kondo (respecto de T_N) en el compuesto CePd_2Al_3 . Besnus *et al.* [17] encontraron una relación entre el salto ΔC_P en la transición magnética y el cociente T_K/T_N de redes de Kondo en base a Ce e Yb. Empleando dicho modelo obtenemos el cociente $T_K/T_N \approx 2$, o $T_K \approx 6 \text{ K}$. Ésta constituye una primera estimación de T_K que luego compararemos con el valor obtenido a partir de la entropía electrónica.

Las muestras con concentración de Ni $0 < x \leq 0,2$ (panel a de la figura 5.5)

exhiben anomalías similares a la observada en CePd_2Al_3 que indica la presencia de orden magnético de largo alcance. Debido al comportamiento de $C_{\text{el}}(T)$ alrededor de la transición, asociamos T_{N} a la temperatura del máximo en C_{el}/T (que coincide en el CePd_2Al_3 con el valor máximo de la derivada de χT). A medida de que x aumenta puede observarse una ligera reducción, tanto de la posición del máximo como de su altura, mientras que el valor $\gamma(x)$ definido aquí como $\gamma \equiv C_{\text{el}}/T|_{T=0,5\text{K}}$ se mantiene en el rango $0,36 \leq \gamma \leq 0,5 \text{ J/mol K}^2$. Para $x > 0,2$ el máximo de C_{el}/T se desplaza a menor temperatura a medida de que se ensancha. En estas condiciones es difícil determinar si este máximo está asociado a una transición de fase, por lo que denominaremos " T_{max} " a la temperatura a la cual ocurre. Para $x = 0,35$ se puede observar un máximo muy ensanchado a $T_{\text{max}} \approx 0,6 \text{ K}$. En cambio para $x > 0,35$ el comportamiento de C_{el}/T es monótono, creciendo en forma logarítmica en la muestra con $x = 0,4$ y saturando hacia bajas temperaturas en $x = 0,5$ y 1. Este comportamiento de C_{el}/T indica que en el sistema $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$ existe una concentración crítica $x_c = 0,4$ asociada a la observación de una divergencia logarítmica del calor específico. En esta concentración se puede describir el calor específico electrónico por $C_{\text{el}}/T = 0,293 \log(52/T) \text{ R ln } 2$.

La dependencia a bajas temperaturas del calor específico es una forma de corroborar que la temperatura de orden magnético permanece constante. Recordemos² que a temperaturas $T \ll T_{\text{N}}$ la dependencia funcional de $C_{\text{el}}(T)$ de un sistema con orden antiferromagnético es $C_{\text{el}}(T) \propto \delta_{\text{AF}} T^3$, con $\delta \propto \mathcal{J}'^{-3}$ (donde \mathcal{J}' es el intercambio en el caso de orden AF). Debido a que en un antiferromagneto vale $T_{\text{N}} \propto \mathcal{J}'$, la condición $T_{\text{N}}(x) = \text{cte}$ implica $\delta_{\text{AF}} = \text{cte}$ (estamos suponiendo además que la magnitud del momento ordenado no varía). Esto se comprueba en el sistema $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$ donde $\delta_{\text{AF}} = 0,110 \pm 0,10 \text{ J/mol K}^4$ entre $x = 0$ y 0,2. Para las concentraciones $x > 0,2$ no es posible realizar este ajuste que puede aportar indicios sobre la existencia de una transición magnética a la temperatura T_{max} . Esto es debido a que la anomalía observada es muy ancha y T_{max} se desplaza hacia bajas temperaturas.

Mencionamos finalmente que en las aleaciones con $x > x_c$ C_{el}/T no varía significativamente a bajas temperaturas, indicando el ingreso a la región del diagrama de fases donde vale la descripción de líquidos de Fermi. A bajas temperaturas, $\gamma(x = 1) = 0,36 \text{ J/mol K}^2$. Ya en el compuesto estequiométrico CeNi_2Al_3 $\gamma \approx 50 \text{ mJ/mol K}^2$ [18], que es un valor típico para compuestos de tipo valencia intermedia.

5.1.4. Resistividad eléctrica

Con el fin de analizar más en detalle la evolución de este sistema al variar la concentración x , incluimos en la sección de resultados las mediciones de resistividad eléctrica realizadas por el grupo del Dr. Bauer del Instituto de Física Experimental de la Universidad de Viena. Algunas de estas mediciones fueron publicadas por A. Galatanu *et al.* en la referencia [13].

La resistividad eléctrica de algunas de las muestras estudiadas se presenta, una

²Ver la sección 3.1.3, en la cual se discutió el calor específico del $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$.

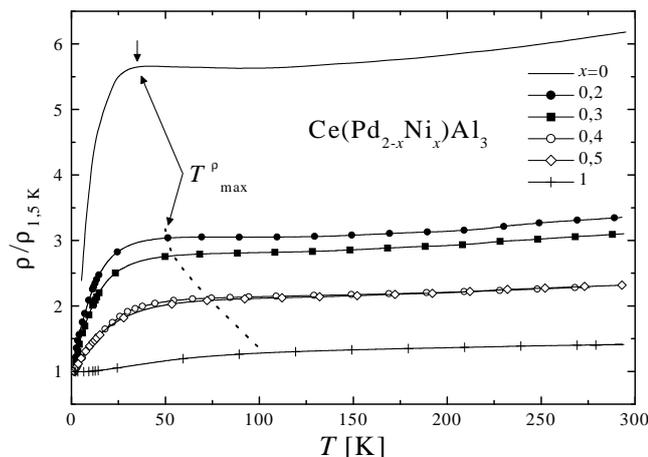


Figura 5.6: Mediciones de resistividad normalizada $\rho/\rho_{1,5\text{K}}$. Se incluyen en línea continua los datos correspondientes al CePd_2Al_3 tomados de la referencia [19]. Las flechas indican la posición del máximo en la resistividad a $T_{max}^\rho(x)$.

vez normalizada a 1,5 K, en la figura 5.6. Se incluyen además los datos del compuesto CePd_2Al_3 tomados de la referencia [19]. La dependencia de $\rho(T)$ es típica de los compuestos de Ce. A altas temperaturas se observa una suave pendiente positiva asociada a la contribución de fonones. Descontando dicha contribución (estimada mediante $\rho(T)$ del compuesto LaPd_2Al_3) se observa en todas las muestras una contribución logarítmica que crece hacia bajas temperaturas. Dicho aumento de $\rho(T) \propto -\ln(T)$ no es monótono pues aparece un máximo a $T = T_{max}^\rho$ (indicado en la gráfica mediante flechas) por debajo del cual $\rho(T)$ decrece rápidamente por los efectos de entrada en coherencia. La temperatura del máximo $T_{max}^\rho(x)$ crece en forma monótona con la concentración de Ni desde $T_{max}^\rho(x=0) = 36\text{ K}$ hasta $T_{max}^\rho(x=1) \approx 100\text{ K}$, según indican las flechas en la figura 5.6.

A bajas temperaturas la resistividad tiene características similares a lo observado en el sistema $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$. La transición magnética está relacionada a un cambio abrupto de pendiente de $\rho(T)$. Alrededor de x_c vuelven a encontrarse dependencias particulares: esto puede observarse en la figura 5.7 en que se muestra la dependencia $\rho(T, P)$ de la aleación $\text{CePd}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Al}_3$. A presión hidrostática $P = 0$ la dependencia observada corresponde a la de un NFL: $\rho(T) \propto T$. El exponente n de la resistividad $\rho(T) = \rho_0 + AT^n$ crece en forma monótona con la presión, alcanzando $n = 2$ a $P = 11\text{ kbar}$. Esta funcionalidad es la esperada en un metal normal, en que es válida la descripción de Landau de líquidos de Fermi. Las mediciones realizadas en el $\text{CePd}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Al}_3$ indican claramente que se induce un comportamiento de tipo LF a partir de un estado NFL mediante la aplicación de presión hidrostática.

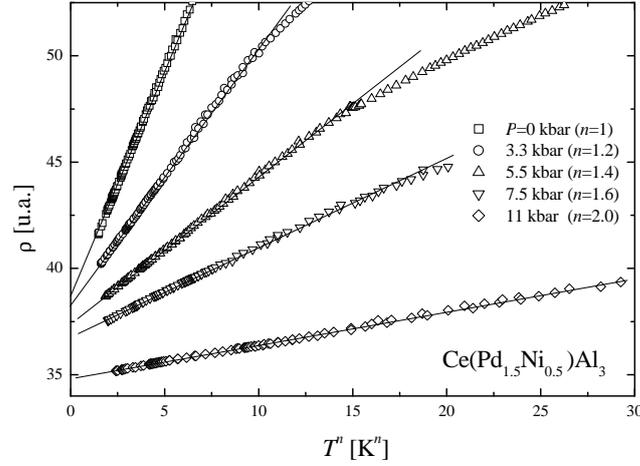


Figura 5.7: Mediciones de resistividad en la aleación $\text{CePd}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_3$ a distintas presiones hidrostáticas P . Notar el eje de temperaturas modificado según el exponente n . Las líneas rectas son guías para el ojo.

5.2. Discusión

En el sistema $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$ el estado fundamental evoluciona, al aumentar la concentración de Ni, de magnéticamente ordenado a no ordenado, transitando una zona en la que se detecta un comportamiento tipo NFL. En este sistema la proximidad al estado fundamental del primer doblete excitado de campo cristalino, junto con la presencia de una elevada temperatura de Kondo, resultan en un comportamiento singular de las magnitudes termodinámicas. A continuación discutimos la evolución de distintas escalas de energía del sistema.

5.2.1. Efecto del campo cristalino

Como ya mencionamos en el capítulo introductorio, en un sistema con simetría hexagonal el multiplete fundamental del Ce, $J = \frac{5}{2}$, se desdobra debido al campo cristalino (CC) en tres dobletes: $\Gamma_7 = |\pm 1/2\rangle$, $\Gamma_8 = |\pm 5/2\rangle$ y $\Gamma_9 = |\pm 3/2\rangle$. Llamaremos Δ_1 y Δ_2 a las energías de los dobletes Γ_8 y Γ_9 respecto del Γ_7 respectivamente. En el CePd_2Al_3 la disposición de estos niveles es muy particular y ha causado cierta controversia: en el *primer* artículo publicado en relación a este compuesto, Kitazawa *et al.* analizaron la susceptibilidad $\chi(T)$ de muestras policristalinas y dedujeron la configuración $\Gamma_8 - \Gamma_7 - \Gamma_9$ con energías $\Delta_1 = -25$ K y $\Delta_2 = 930$ K (Δ_1 es negativa pues Γ_8 es tomado como el fundamental).[6] De un análisis similar realizado en muestras monocristalinas Mentink *et al.* dedujeron un esquema de niveles similar en cuanto a energías (el primer excitado muy próximo al fundamental y un tercer doblete a 800 K) pero con la configuración de niveles $\Gamma_7 - \Gamma_9 - \Gamma_8$. [9] Esta configuración ha sido confirmada por experimentos de difracción de neutrones, aunque con diferencias de alrededor del 40 % en los valores de Δ_1 y Δ_2 . [20]

x	$T_N(T_{\max})$	γ	$\Delta S_{\text{el}}^{4\text{K}}$	T_K
0	2,8 K [6]	450[6]	0,5	8,1 K
0,03	2,65 K	470	0,487	8,4 K
0,06	2,91 K	360	0,436	9,8 K
0,15	2,47 K	400	0,42	10,4 K
0,2	2,33 K	390	0,38	11,7 K
0,26	? (1,63 K)	-	-	-
0,3	? (1,04 K)	580	0,352	13,3 K
0,35	? (0,6 K)	650	0,33	14,8 K
0,4	-	580	0,31	16,2 K
0,45	-	*	*	*
0,5	-	460	0,286	17,5 K
0,7	-	*	*	*
1	-	360	0,2	30 K
2	-	61 [14]	$\approx 0,042$	140 K

Cuadro 5.1: Valores de surgen del análisis de los datos presentados en las secciones de resultados y discusión. Se expresa $\gamma = C_{\text{el}}/T|_{T=0,5\text{K}}$ en $\text{mJ}/\text{mol K}^2$ y $\Delta S_{\text{el}}^{4\text{K}}$ en unidades de $R \ln 2$. Un guión (-) indica que la cantidad no es observable, mientras que con un asterisco (*) se indica que el dato no está disponible.

Las mediciones de calor específico permiten realizar un análisis de la separación de los primeros dos niveles del CC (es decir, del primer doblete excitado respecto del fundamental). Dado que en el CePd_2Al_3 el tercer doblete (excitado) se halla a muy alta energía, sólo dos de los dobletes afectarán al calor específico de bajas temperaturas. Si consideramos dos niveles separados por una energía Δ_{CC} (medida en Kelvin), con degeneraciones ν_0 (correspondiente al fundamental) y ν_1 (al excitado), el calor específico es descrito por la llamada *anomalía de Schottky* C_{Sch} (ver las referencias [21] y [22]):

$$C_{\text{Sch}} = R \left(\frac{\Delta_{\text{CC}}}{T} \right)^2 \frac{\nu_0 \exp(\Delta_{\text{CC}}/T)}{\nu_1 [1 + (\nu_0/\nu_1) \exp(\Delta_{\text{CC}}/T)]^2}. \quad (5.2)$$

Esta contribución al calor específico tiene un máximo a la temperatura T_{Δ} dada por:[21]

$$\frac{\nu_0}{\nu_1} \exp\left(\frac{\Delta_{\text{CC}}}{T_{\Delta}}\right) = \frac{\Delta_{\text{CC}}/T_{\Delta} + 2}{\Delta_{\text{CC}}/T_{\Delta} - 2}. \quad (5.3)$$

Por tratarse de dobletes, en nuestro caso tenemos $\nu_0 = \nu_1 = 2$.

En la figura 5.8 se presentan datos de $C_{\text{el}}(T)$ de las muestras con $x = 0,06$ y $0,3$. En ambas muestras se observan máximos bien definidos a las temperaturas $T_{\Delta}(x = 0,06) = 16\text{ K}$ y $T_{\Delta}(x = 0,3) = 21\text{ K}$ que pueden ser asociados a los efectos de CC. Empleando la ecuación 5.3 se determinan las separaciones de campo cristalino $\Delta_{\text{CC}}(x = 0,06) = 38\text{ K}$ y $\Delta_{\text{CC}}(x = 0,3) = 50\text{ K}$ que resultan en las contribuciones $C_{\text{Sch}}(\Delta_{\text{CC}}, T)$ presentadas en la figura como líneas llenas. El ajuste obtenido es bueno por encima de T_{Δ} . En este caso, para $T < T_{\Delta}$ la descripción dada por C_{Sch} no es

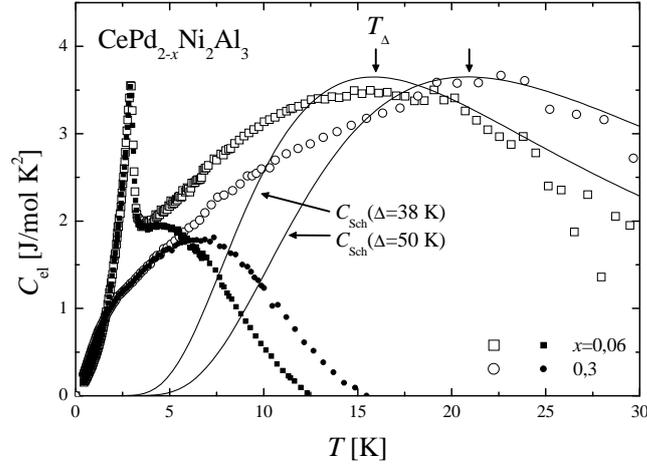


Figura 5.8: Calor específico electrónico $C_{el}(T)$ de las muestras $x = 0,06$ y $0,3$. Las curvas continuas corresponden a anomalías Schottky con $\Delta_{CC}(x = 0,06) = 38$ K y $\Delta_{CC}(x = 0,3) = 50$ K. En símbolos llenos se presenta la diferencia $\Delta C(x, T) = C_{el}(x, T) - C_{Sch}(\Delta_{CC}, T)$ (ver el texto). T_{Δ} indica la posición del máximo de $C_{el}(T)$ empleado para calcular Δ_{CC} .

satisfactoria porque hay que tener en cuenta el efecto Kondo, correlaciones y orden magnético observados en estas composiciones. Sin embargo, podemos estimar estas contribuciones a partir de $\Delta C(x, T) = C_{el}(x, T) - C_{Sch}(\Delta_{CC}, T)$, lo que graficamos con puntos llenos en la figura. Estos datos permiten estimar T_K a través del siguiente razonamiento: para un sistema de impurezas de Kondo el calor específico tiene un máximo a $t \equiv T/T_K \approx 0,45$ y vale $C_{imp} \approx 1,5$ J/mol K². A partir de los máximos observados en las curvas de símbolos llenos de la figura 5.8 determinamos $T_K(x = 0,06) \approx 10$ K y $T_K(x = 0,3) \approx 15$ K, valores próximos a los calculados en la sección anterior. Finalmente hacemos notar que las contribuciones C_{Sch} se hacen importantes aún a bajas temperaturas, lo que explicará las variaciones observadas en las T_K determinadas a partir de la entropía en la sección 5.2.2.

El procedimiento empleado para analizar los datos de $C_{el}(T)$ considera que los efectos Kondo y de campo cristalino se desarrollan en forma independiente. Esta aproximación sencilla debe ser contrastada con el modelo propuesto por Desgranges y Rasul en la referencia [23]. Dichos autores calcularon el calor específico del modelo de Coqblin-Schrieffer con efectos de campo cristalino. Para realizar el cálculo supusieron la existencia de dos dobletes de campo cristalino separados por una energía Δ_1 y un tercer doblete a energía $\Delta_2 \gg \Delta_1$, equivalente a un sistema de dos dobletes. Dependiendo del cociente Δ_1/T_K obtuvieron distintas funcionalidades de $C_{el}(T/T_K)$, las cuales sólo se aproximan a dos contribuciones claramente separadas cuando $\Delta_1 \gg T_K$. Aunque la dependencia observada en $C_{el}(T)$ es similar a la calculada con $\Delta_1/T_K \sim 2$, realizaremos el cálculo de T_K a partir de la entropía sin considerar posibles correcciones debido a este modelo.

El análisis que realizamos con los datos del calor específico permite estimar sólo

x	Δ_1 [K]	Δ_2 [K]	λ [mol/emu]	Configuración	Método
0	450	44	*	$\Gamma_7 - \Gamma_9 - \Gamma_8$	neutrones [20]
0	800	33	*	$\Gamma_7 - \Gamma_9 - \Gamma_8$	$\chi(T)$ monocristal [9]
0	-25	930	8,4	$\Gamma_8 - \Gamma_7 - \Gamma_9$	$\chi(T)$ policristal [6]
0,06	39	1250	5	$\Gamma_7 - \Gamma_8 - \Gamma_9$	"
0,35	60	850	23	"	"
0,5	46	380	21	"	"

Cuadro 5.2: Parámetros del ajuste de separación de niveles de campo cristalino en 3 concentraciones distintas y valores reportados en la literatura para el compuesto estequiométrico CePd_2Al_3 ($x = 0$).

la separación de los dos primeros dobletes de campo cristalino. Para analizar lo que ocurre con el segundo doblete excitado recurrimos al ajuste de la susceptibilidad magnética $\chi(T)$. Tal como procedimos en el capítulo 3, realizamos el ajuste de las curvas de $\chi^{-1}(T) = \chi_{\text{CC}}^{-1}(T) + \lambda$ (ecuación 3.1 con $\chi_0 = 0$). En el caso de simetría hexagonal la susceptibilidad magnética tiene dos contribuciones χ_{\parallel} y χ_{\perp} , una paralela y otra perpendicular al eje c respectivamente. En el caso de medir muestras policristalinas la susceptibilidad resulta de un promedio pesado de ambas, $\chi_{\text{CC}} = (\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp})/3$, y puede ser calculada mediante la fórmula de Van Vleck. La forma de la susceptibilidad χ_{CC} fue tomada de la referencia [24]. Los datos del ajuste realizado en tres muestras, $x = 0,06$, $0,35$ y $0,5$, en el rango de temperaturas $25 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ se presentan en la tabla 5.2; se incluyen algunos valores tomados de la literatura para el compuesto CePd_2Al_3 obtenidos mediante distintas técnicas experimentales. Los resultados presentados sólo coinciden en que hay un primer doblete muy próximo en energía al fundamental y el doblete excitado se ubica a una energía ($k_{\text{B}}\Delta$) muy superior. Sin embargo, la configuración de los dobletes es muy distinta. En nuestro análisis intentamos reproducir la configuración de niveles obtenida en los experimentos de dispersión de neutrones y susceptibilidad magnética en monocristales, pero el ajuste obtenido no es satisfactorio. Notemos que el parámetro $\lambda > 0$ puede ser debido tanto a que el orden magnético observado es antiferromagnético como a la presencia de efecto Kondo. La fuerte reducción del valor de Δ_2 encontrado en la muestra con $x = 0,5$ no es sencilla de explicar y es quizás un indicio de la evolución hacia un estado de valencia intermedia donde la separación de niveles no puede ser determinada.

5.2.2. Entropía electrónica

En la figura 5.9-a se presenta la entropía electrónica $S_{\text{el}}(T)$ de algunas de las muestras estudiadas, cubriendo temperaturas muy por encima de la temperatura de transición T_{N} . En el CePd_2Al_3 se observa lo que ya fue mencionado en la introducción del capítulo: $\Delta S(T_{\text{N}}) \approx 0,4 R \ln 2$, un 40% de la entropía esperada para un estado fundamental doblete ($R \ln(2)$). Al introducir Ni, $\Delta S(T_{\text{N}}, x)$ se reduce aún más, a pesar de que T_{N} permanece aproximadamente constante. Esto es nuevamente un indicio del aumento de $T_{\text{K}}(x)$. A baja concentración, x , y $T < T_{\text{N}}(x = 0)$ puede

observarse que la curvatura de la entropía es positiva, de acuerdo a lo esperado para un sistema ordenado. En este rango de concentraciones, la entropía esperada para un doblete fundamental $S_{\text{el}} = R \ln(2)$ se alcanza a $T \approx 12$ K. Este rápido aumento de $S_{\text{el}}(T)$, y la considerable pendiente que se observa a 12 K, puede estar relacionado con la contribución, aún a bajas temperaturas, del doblete excitado. Al estimar la temperatura T_K analizaremos este hecho más en detalle.

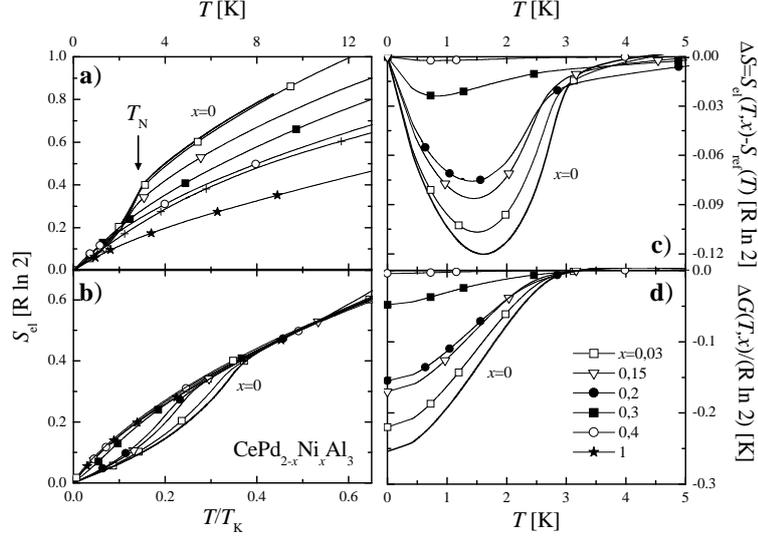


Figura 5.9: a) Entropía electrónica $S_{\text{el}}(T)$ de algunas de las muestras estudiadas. El cambio de curvatura que se observa en las muestras con $x < 0,3$ se debe al orden magnético. En la curva $x = 0$ (datos tomados de la referencia [6]) se indica la posición de la temperatura de Néel. b) S_{el} en función de la temperatura reducida $t \equiv T/T_K$, c) variación $\Delta S(T, x)$ de la entropía electrónica respecto de S_{ref} (ver el texto) y d) variación de la energía libre $\Delta G(T, x)$.

Para cuantificar la evolución de la temperatura de Kondo realizamos un análisis similar al aplicado en los capítulos de resultados anteriores. Sin embargo, en el sistema $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$ la contribución de CC a bajas temperaturas provoca que el análisis no resulte tan sencillo. Evaluamos la variación de entropía a cuatro temperaturas distintas: 4 K, 6 K, 8 K y 10 K. Tal y como describimos con anterioridad, empleamos los valores $\Delta S_{\text{el}}^{4\text{K}}$, $\Delta S_{\text{el}}^{6\text{K}}$, $\Delta S_{\text{el}}^{8\text{K}}$ y $\Delta S_{\text{el}}^{10\text{K}}$ para estimar T_K a partir del cálculo de Desgranges y Schotte de la entropía de impurezas de Kondo.[25] A una concentración fija, la T_K determinada a partir de los distintos valores ΔS_{el}^T evoluciona considerablemente, pero en menor medida al aumentar x . Para $x = 1$ los distintos valores de T_K calculados coinciden: $T_K(x = 1) = 30$ K. Esto indica que el modelo de Desgranges y Schotte no es adecuado para describir en un rango amplio de temperaturas ($T \leq 10$ K) las curvas de $S_{\text{el}}(T)$ para $x < 1$, probablemente debido tanto a la contribución a bajas temperaturas del doblete excitado (discutida en la sección 5.2.1) como al comportamiento singular (tipo NFL) alrededor de $x_c = 0,4$. La mejor estimación de T_K se obtiene entonces empleando $\Delta S_{\text{el}}^{4\text{K}}$, es decir, con $T \ll \Delta$. De

hecho, pequeñas modificaciones del valor de T_K así obtenido permiten calcular una temperatura reducida $t \equiv T/T_K$ y comparar los datos correspondientes a las distintas muestras según se presenta en la figura 5.9-b. En la tabla 5.1 se presentan los valores de T_K obtenidos. El valor obtenido para el compuesto $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$, $T_K = 8\text{ K}$, difiere en un factor 2,5 del valor hallado por Mentink *et al.*, [9] $T_K(x=0) = 19\text{ K}$.

Los datos presentados en la figura 5.9-b permiten realizar un análisis más detallado de la fase ordenada. Se puede definir, según lo hecho en el sistema $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$, una función de referencia para la entropía *como función de la temperatura reducida* t . Esta función contiene los grados de libertad condensados en la fase ordenada y surge de integrar la funcionalidad logarítmica que describe $C_{\text{el}}(x=0,4, T)/T$: $S_{\text{ref}}(t)/(\text{R} \ln 2) = 4,8t[0,434 - \log(t/3,1)]$, con $t \equiv T/T_K(x=0,4) = T/16,2$. Destaquemos que este “escaleo” en función de una temperatura reducida t es conceptualmente distinto a lo observado en el extremo rico en Rh del $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$ y $\text{Ce}(\text{Pd}_z\text{Rh}_{1-z})_2\text{Si}_2$, donde el escaleo se realiza en función de la temperatura absoluta T e implica *una escala T_K única* en todo el rango de concentraciones donde es válido el análisis.

En la figura 5.9-c presentamos la diferencia $\Delta S(T, x) \equiv S_{\text{el}}(T, x) - S_{\text{ref}}(T)$ de las muestras de la región magnética con $x \leq 0,4$. Integrando $\Delta S(T, x)$ obtenemos la energía libre de Gibbs de la fase ordenada, que definimos de la forma:

$$\Delta G(T, x) = \int -\Delta S(T, x) dT - \Delta G(T_N(x)) \quad (5.4)$$

En la figura 5.9-d presentamos la magnitud $\Delta G(T, x)$ de la cual podemos obtener finalmente la diferencia de energía libre de la fase ordenada a $T = 0$: $\Delta G_0(x) \equiv \Delta G(T=0, x)$. En dicha figura puede observarse que $\Delta G_0(x)$ tiende a cero en forma continua alrededor de $x_c = 0,4$.

5.2.3. ¿ Es el $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$ un sistema tipo III ?

En esta sección discutiremos el diagrama de fases magnéticas (DFM) del $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$ para concentraciones $x < 1$. Con dicho propósito se presentan en la figura 5.10 la evolución de distintos parámetros calculados en las secciones de “resultados” y “discusión”. La principal pregunta tendiente a clasificar el DFM de este sistema está relacionada con la evolución de la temperatura de orden magnético. Recordemos que en una primera clasificación el $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$ fue incluido dentro de los sistemas tipo III. [26]

Los datos aquí presentados indican que hasta la concentración $x = 0,2$ la temperatura $T_N(x)$, asociada al máximo del $C_{\text{el}}(T)/T$ y de $d(\chi T)/dT$, permanece aproximadamente constante. En este rango de concentración $T_N(x)$ atraviesa un suave máximo a $x = 0,06$ y luego disminuye hasta alcanzar $T_N(x=0,2) \approx 2,3\text{ K}$, un 15% del valor $T_N(x=0)$. Aunque la aparición de un máximo en $T_N(x)$ es llamativa, un comportamiento similar ha sido observado en la dependencia de $T_N(P)$ del CePd_2Al_3 bajo presión hidrostática. Mediciones de calor específico muestran que $T_N(P)$ alcanza su valor máximo a $P \approx 7,5\text{ kbar}$. [27, 28] Tang *et al.* analizaron en detalle el comportamiento de T_N del CePd_2Al_3 y lo compararon con lo observado en el CePdAl (donde también se observa un comportamiento no monótono de $T_N(P)$).

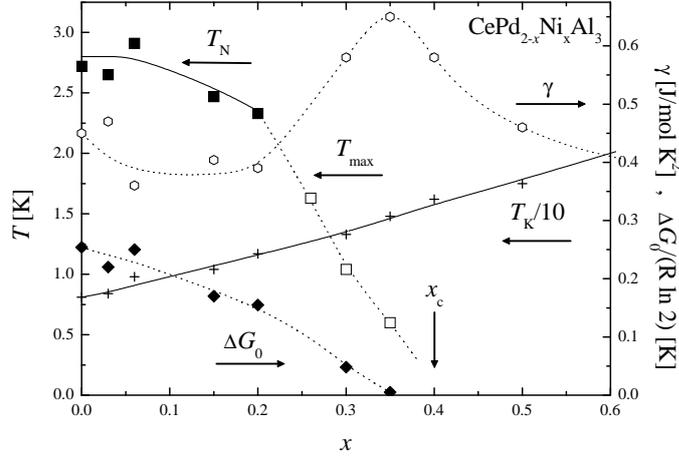


Figura 5.10: Diagrama de fases del $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$. Se presenta la evolución de los siguiente parámetros: la temperatura de orden AF $T_N(x)$, la temperatura del máximo en C_{el}/T , $T_{max}(x)$, la temperatura de Kondo $T_K(x)$, el coeficiente γ del calor específico definido en este caso como $\gamma \equiv C_{el}/T|_{T=0,5\text{ K}}$ y la energía libre de la fase magnética ΔG_0 .

Concluyeron que lo observado se corresponde con la dependencia esperada según el modelo de Doniach, donde $T_N(\delta)$ (δ es el parámetro del modelo) presenta un máximo a un valor $\delta = \delta_0$.^[28] Este esquema es discutible si se tiene en cuenta el reducido valor del momento ordenado y el elevado valor de T_K/T_N , los que indicarían que el CePd_2Al_3 se encuentra en una situación en que $\delta > \delta_0$.

Para $x > 0,2$ el máximo del C_{el}/T disminuye rápidamente tanto en temperatura como magnitud, ensanchándose al aumentar x . Por estos motivos no es posible estudiar la relación entre éste y $d(\chi T)/dT$.³ Las características del máximo de C_{el}/T observado en $x = 0,3$ y $0,35$ (ver la figura 5.5-b) corresponden a las observadas en sistemas magnéticos desordenados, con comportamiento similar a los *vidrios de espín* (SG) o *vidrios de "clusters"* (CG). Esto implicaría que T_{max} no está asociado a una transición a un estado con orden magnético de largo alcance, sino a un estado con correlaciones magnéticas de corto alcance. Esta posibilidad es apoyada por el hecho de que el calor específico a bajas temperaturas de la muestra con $x = 0,3$ ha sido descripto^[29] mediante una funcionalidad de la forma:

$$\frac{C_{el}(T)}{T} = \frac{C_{NFL}(T) + C_{CC}(T)}{T} + \frac{1}{T} B \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 \frac{\exp(\Theta/T)}{[\exp(\Theta/T) - 1]^2}, \quad (5.5)$$

donde C_{NFL} es la contribución logarítmica observada alrededor de x_c , C_{CC} es la contribución de campo cristalino ya discutida y el tercer término (C_{CG}) representa la

³Ésto se debe a que el magnetómetro MPMS empleado tiene un rango de temperaturas de medición acotado a 2 K. Realizamos una medición de susceptibilidad alterna a más bajas temperaturas en la muestra $x = 0,15$. Pero como el susceptómetro empleado carece de la resolución necesaria para detectar las pequeñas variaciones de $\chi(T)$ alrededor de $T_N(x = 0,15)$, consideramos inútil realizar mediciones en las muestras con $x > 0,2$ pues allí esperamos valores aún inferiores de susceptibilidad.

contribución debida a formaciones similares a “clusters” magnéticos, propuesta para describir aleaciones binarias de V-Fe.[30] Los mecanismos que llevarían a la aparición de una fase magnética no ordenada son el desorden introducido por aleación (sustitución de Pd por Ni) y el efecto que éste podría tener sobre el acople entre planos magnéticos según lo discutido en relación a las muestras monocristalinas del compuesto CePd_2Al_3 . Esta especulación encuentra sustento adicional en las mediciones realizadas por Schwerin *et al.* en CePd_2Al_3 [31] y Sun *et al.* en $\text{CePd}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Al}_3$, [32] quienes discuten el comportamiento tipo vidrio de espín en sus mediciones de calor específico. La viabilidad de esta propuesta para el $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$ requiere un estudio más detallado empleando otras técnicas experimentales, como susceptibilidad alterna a bajas temperaturas en función de frecuencia y campo magnético, o mediante alguna técnica espectroscópica que permita determinar la naturaleza de la interacción entre momentos localizados.

Tres observaciones llevan a relacionar $x = 0,4$ con la concentración crítica x_c . La primera tiene que ver con la extrapolación $T_{\text{max}}(x) \rightarrow 0$ a $x = 0,4$. Es decir, la fase con correlaciones magnéticas desaparece alrededor de $x = 0,4$, confirmado por la (segunda observación) evolución de $\Delta G_0(x)$. La tercera observación se relaciona con la divergencia logarítmica de $C_{\text{el}}(T)/T$ cuando $T \rightarrow 0$ en la muestra con $x = 0,4$, que puede ser descrito mediante $C_{\text{el}}/T \propto -\log(T)$ en un rango de temperaturas de un orden de magnitud. El comportamiento tipo “*non-Fermi liquid*” queda así corroborado en esta muestra. Las mediciones de resistividad eléctrica bajo presión de la muestra con $x = 0,5$ aportan nuevos datos en este sentido, definiendo una región extendida donde se observa un comportamiento del tipo NFL. Al igual que en el $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$, al aumentar la concentración de dopante la temperatura característica relacionada con los electrones $4f$ aumenta, recuperándose las dependencias observadas en los líquidos de Fermi (LF). Ésto es confirmado por las mediciones realizadas en la muestra con $x = 1$, donde $\chi(T)$, C_{el}/T y $\rho(T)$ tienen las dependencias esperadas para un LF. Entre $x = 1$ y $x = 2$ (es decir, el compuesto estequiométrico CeNi_2Al_3) se espera observar una dependencia monótona de la mencionada temperatura característica.

5.3. Resumen y Conclusiones

Las observaciones más importante relacionadas con el sistema $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$ pueden ser resumidas en los siguientes puntos:

- La temperatura de orden AF $T_N(x)$ permanece aproximadamente constante entre $x = 0$ y $0,2$. Esto puede ser corroborado por el valor constante de δ_{AF} , obtenido del calor específico. Para $x > 0,2$ se detecta una reducción continua de la posición del máximo de C_{el}/T , $T_{\text{max}}(x)$. De nuestros datos no es posible concluir si T_{max} está asociada a orden magnético de largo alcance o a correlaciones magnéticas de corto alcance. Esta posibilidad es discutida en este sistema, y no en los otros dos sistemas estudiados, debido a la evidencia provista por el compuesto estequiométrico CePd_2Al_3 . En dicho compuesto la existencia de orden magnético de largo alcance dependen en forma crítica

de las características de la muestra estudiada (según se discutió al iniciar este capítulo).

- La hibridización entre el electrón $4f$ y la banda de conducción aumenta en forma continua al aumentar x . Este aumento se deduce de la evolución de T_K .
- La dependencia de $C_{\text{el}}(T)$ permite estimar la separación de niveles de campo cristalino. Para $x = 0,06$ obtenemos el valor $\Delta_1(x = 0,06) = 38 \text{ K}$ que aumenta a $\Delta_1(x = 0,3) = 50 \text{ K}$ para $x = 0,3$. La susceptibilidad magnética permite determinar la configuración de los niveles de CC. La distribución encontrada difiere de lo obtenido en experimentos de difracción de neutrones y susceptibilidad en monocristales.
- Alrededor de $x_c = 0,4$ se observa un comportamiento del tipo NFL.

Los datos a bajas temperaturas aportados por este trabajo junto a los ya existentes en la literatura indican que la disminución del volumen de la celda unidad en el $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$ debido a la progresiva sustitución de Pd por Ni causa una hibridización cada vez mayor del ión del Ce. En dicha situación se espera un debilitamiento continuo del orden magnético reflejado en la reducción de la temperatura de orden T_N . Sin embargo, en este sistema T_N permanece aproximadamente constante entre $x = 0$ y $0,2$, asociándose su debilitamiento a desorden estructural y magnético para $x > 0,2$. Alrededor de la concentración $x_c = 0,4$ donde desaparece el magnetismo se observa un comportamiento del tipo NFL, recuperándose la descripción del tipo LF para $x > 0,5$.

Bibliografía

- [1] H. R. Ott *et al.*, Phys. Rev. Lett. **50**, 1595 (1983).
- [2] G. R. Stewart, Rev. Mod. Phys. **56**, 755 (1984).
- [3] T. T. M. Palstra *et al.*, Phys. Rev. Lett. **55**, 2727 (1985).
- [4] C. Geibel *et al.*, Z. Phys. B **83**, 305 (1991).
- [5] C. Geibel *et al.*, Z. Phys. B **84**, 1 (1991).
- [6] H. Kitazawa *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 1461 (1992).
- [7] S. Mitsuda *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 4667 (1992).
- [8] A. Dönni *et al.*, Z. Phys. B **93**, 449 (1994).
- [9] S. A. M. Mentink *et al.*, Phys. Rev. B **49**, 15759 (1994).
- [10] C. Geibel (sin publicar).
- [11] M. Coldea *et al.*, J. Alloys Compd. **323 & 324**, 431 (2001).
- [12] K. Fujiwara *et al.*, Physica B **206-207**, 228 (1995).
- [13] A. Galatanu *et al.*, Physica B **281-282**, 83 (2000).
- [14] Y. Isikawa *et al.*, Physica B **312 & 313**, 259 (2002).
- [15] J. G. Sereni, Physica B **215**, 273 (1995).
- [16] A.Ñ. Medina *et al.*, Phys. Rev. B **59**, 8738 (1999).
- [17] M. J. Besnus *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **104-107**, 1385 (1992).
- [18] R. J. Cava *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **128**, 124 (1993).
- [19] R. Hauser *et al.*, Physica B **206 & 207**, 231 (1995).
- [20] A. Dönni *et al.*, J. Phys.: Condensed Matter **9**, 5921 (1997).
- [21] E. S. R. Gopal, *Specific Heats at Low Temperatures, The International Cryogenics Monograph Series* (Heywood Books, London, Great Britain, 1966).

-
- [22] J. G. Sereni, en *Low-Temperature behaviour of Cerium Compounds*, Vol. 15 de *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (Elsevier Science Publishers, Amsterdam, The Netherlands, 1991), Cap. 98, pp. 1–59.
- [23] H. U. Desgranges y J. W. Rasul, *Phys. Rev. B* **32**, 6100 (1985).
- [24] E. Bauer *et al.*, *Z. Phys. B* **411-416**, 411 (1993).
- [25] H. U. Desgranges y K. D. Schotte, *Phys. Lett.* **91A**, 240 (1982).
- [26] J. G. Sereni, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 2139 (2001).
- [27] F. Nolting *et al.*, *Physica B* **199 & 200**, 614 (1994).
- [28] J. Tang *et al.*, *Physica B* **217**, 97 (1996).
- [29] J. G. S. *et al.*, , sin publicar (sin publicar).
- [30] J. C. Matthews *et al.*, *J. Phys. F: Metal Phys.* **4**, 2067 (1974).
- [31] M. Schwerin *et al.*, *J. Magn. Magn. Matter.* **226-230**, 176 (2001).
- [32] P. Sun *et al.*, *Physica B* (2003).

Capítulo 6

Discusión general y Conclusiones

El esquema propuesto por Doniach [1] ha guiado la interpretación de la desestabilización del orden magnético de compuestos y aleaciones en base a Ce. En este modelo hay un *único parámetro*, δ , del cual dependen las dos escalas de energía relevantes en esta descripción: la energía de Kondo $k_B T_K$, que describe la desmagnetización de los momentos magnéticos localizados, y la energía relacionada con el orden magnético de largo alcance $k_B T_{RKKY}$. La competencia de estas dos escalas de energía resulta en un diagrama de fases magnéticas, conocido como el “diagrama de Doniach”, que describe correctamente algunos diagramas de fases estudiados.[2, 3] Sin embargo, en la región en la cual se produce la “inestabilidad magnética”, o región crítica, otros efectos que no son tenidos en cuenta por este esquema adquieren mayor relevancia y pueden conducir a la aparición de nuevas fases y fenómenos físicos. Entre los ejemplos más sorprendentes que ilustran este punto se encuentran el estado fundamental superconductor observado en los compuestos CeIn_3 y CePd_2Si_2 a la presión crítica,[4] o la observación alrededor de la concentración crítica del comportamiento denominado “non-Fermi liquid” en sistemas como el $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$. [5]

En general, si están en juego otras variables como el desorden, la anisotropía o las modificaciones producidas en la banda de conducción, los diagramas resultantes *no* pueden ser descritos por el esquema sencillo propuesto por Doniach. En este sentido, la clasificación fenomenológica presentada en el capítulo 1 es una propuesta de sistematización de las distintas situaciones que pueden observarse experimentalmente en diagramas de fases alrededor de la zona de inestabilidad.[6, 7] En dicha clasificación se tienen en cuenta tres magnitudes relevantes: la susceptibilidad magnética, el calor específico y la resistividad eléctrica, que aportan la información básica para la determinación de las fases existentes y sus límites. A partir de estas magnitudes se evalúan otras propiedades como la energía interna magnética, la entropía o la energía libre que permiten un cálculo más preciso de las distintas temperaturas características.

En la comparación entre diagramas de fases experimentales y modelos como el de Doniach, se suele considerar implícitamente una relación unívoca entre el parámetro de control empleado, por ejemplo la concentración o la presión hidrostática aplicada,

y el parámetro δ . Es decir, se considera $\delta \equiv x$ o $\delta \equiv P$, o incluso se la considera equivalente a algún otro parámetro de control. Esta relación puede ser justificada en algunos casos particulares, en los cuales el volumen de información sobre el sistema en cuestión es suficiente. Sin embargo, en general debe considerarse la posibilidad de que cambios en el parámetro de control no resulten en variaciones (lineales) del parámetro δ .

6.1. Los diagramas de fases de los sistemas estudiados

Los comentarios anteriores delimitan el marco en el cual se discutirán los resultados de los diagramas de fases estudiados en este trabajo. La elección de los sistemas investigados estuvo basada fundamentalmente en las características de los compuestos estequiométricos de partida y la posibilidad de acceder con ellos a la región de inestabilidad magnética. Es decir, se tuvo en cuenta la información previa que permitía asociar *a priori* sus diagramas de fases con alguno de los “tipos” definidos en la clasificación fenomenológica ya mencionada. En nuestro estudio, el parámetro de control elegido fue la aleación de los ligantes del Ce de esos sistemas intermetálicos. Esto es debido a que la aleación permite simular los efectos de la presión (presión química) o modificar la cantidad de portadores en la banda de conducción de acuerdo al elemento elegido como aleante. También justifican esta elección la posibilidad de acceder a muestras de alta calidad (preparadas y caracterizadas en los grupos de investigación del exterior ya mencionados) y la amplitud de las variaciones que pueden ser logradas mediante este parámetro de control.

El análisis de los resultados correspondientes a los tres sistemas elegidos para su estudio en relación a los *tres tipos* de diagramas de fases magnéticas encontrados [6, 7] en sistemas intermetálicos en base a Ce se encuentra en los capítulos 3, 4 y 5. Se empleó la aleación de los ligantes del Ce como método para suprimir el orden magnético observado en los compuestos estequiométricos CeIn_3 , CeRh_2Si_2 y CePd_2Al_3 . En cada uno de estos casos el aleante elegido produce distintos efectos de acuerdo a su posición relativa en la tabla periódica de los elementos. La sustitución $\text{In} \rightarrow \text{Sn}$ varía el número de portadores, el reemplazo $\text{Rh} \rightarrow \text{Cu}$ cambia el volumen y el número de portadores y $\text{Pd} \rightarrow \text{Ni}$ modifica básicamente el volumen. En la figura 6.1 se presentan los esquemas de los diagramas de fases estudiados. Con distintas tonalidades de grises se presentan las regiones que asociamos a distintas fases: orden magnético (OM) o líquido de Fermi (LF). En este último caso, se indica la región donde se observa el comportamiento de valencia intermedia (VI) del Ce y en el caso del $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ se señala la concentración $x = 1,5$ a la cual observamos un comportamiento del tipo de impureza de Kondo (iK) en la resistividad eléctrica. En el esquema correspondiente al $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$, se indican la región intermedia dominada por el desorden (desorden dominante), la anomalía magnética a $T = T_a$ y el extremo rico en Cu en el cual se recupera el comportamiento de fermión pesado (FP), asociado tanto a la fase magnética “A” como a la fase superconductora. En el sistema $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$ se indica la región donde se observan anomalías magnéticas en el calor específico que no están asociadas a orden de largo alcance en forma no ambigua. Esta región ha sido rotulada como de “correlaciones magnéticas” (Corr).

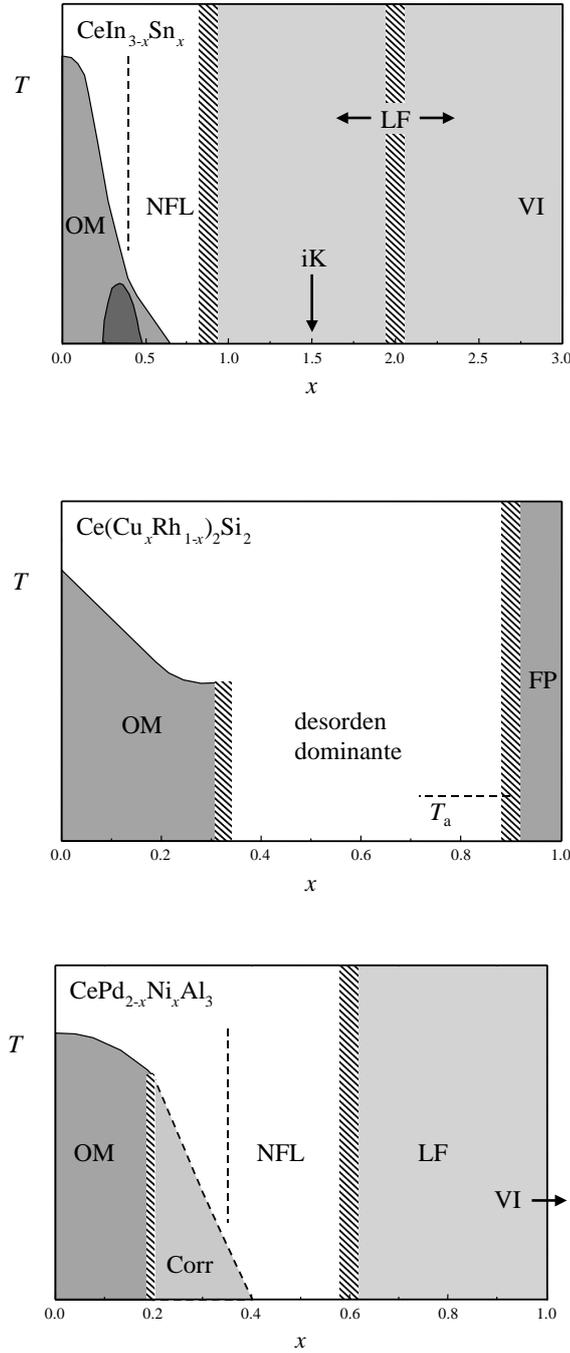


Figura 6.1: Esquemas de los diagramas de fases magnéticas encontrados en los sistemas estudiados $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$, $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$ y $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$. Se representan las regiones donde se observa orden magnético (OM), comportamiento del tipo de “non-Fermi liquid” (NFL), líquido de Fermi (LF), valencia intermedia (VI), fermión pesado (FP) en el extremo del CeCu_2Si_2 (que puede involucrar una fase superconductor o magnética), y la región de “desorden dominante” en el sistema $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$, en la que se observa una anomalía magnética a $T = T_a$. Se indica además la observación de comportamiento de impureza de Kondo (iK) en $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$, y la región donde dominan las correlaciones magnéticas para $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$ (Corr).

Finalmente, en el caso del $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ y el $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$ se indican las regiones en las que se observa una dependencia logarítmica del calor específico asociada al comportamiento tipo “non-Fermi liquid” (NFL). Hemos indicado las regiones de cambio de régimen (zonas rayadas y líneas discontinuas) y las líneas de transición de fase.

6.1.1. Comparación de los respectivos diagramas de fases magnéticas

A continuación cotejaremos brevemente los resultados obtenidos en los tres sistemas estudiados. Recalamos aquí que esta comparación se logra en el marco de la investigación conjunta de los tres sistemas investigados.

La comparación de los diagramas esquematizados en la figura 6.1 permite encontrar similitudes entre lo observado en los sistemas $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ y $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$. En ambos sistemas se encuentra una región magnéticamente ordenada que es suprimida al aumentar la concentración de dopante x , dando paso a una región en la que se observa comportamiento del tipo NFL alrededor de la concentración crítica x_c .¹ Más allá de esta región, se detecta el ingreso a la región con comportamiento de líquido de Fermi y una evolución hacia un estado fundamental en el que el Ce presenta valencia intermedia, como es el caso del CeSn_3 y el CeNi_2Al_3 (el extremo $x \rightarrow 2$ del $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$ no fue estudiado). Notemos que la comparación entre ambos diagramas es posible a pesar de que la aleación produce efectos “ortogonales”, pues en el caso del $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ se varía fundamentalmente el número de portadores, mientras que en el $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$ se modifica básicamente el volumen (comparar con lo que ocurre en el CePd al dopar con Ni o Rh [2]).

El caso del $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$ es muy distinto al de los otros dos sistemas estudiados, pues ambos extremos estequiométricos presentan un estado fundamental magnéticamente ordenado.² Esto puede ser observado en la figura 4.2, en la que se muestra que ambos compuestos tienen un volumen de su celda unidad correspondiente a la región magnética. Para poder observar la evolución a un estado de valencia intermedia (como en los otros sistemas estudiados) se debe reducir aún más el volumen de la celda unidad introduciendo, por ejemplo, níquel. Hemos asociado la desaparición del orden magnético del CeRh_2Si_2 al fuerte desorden producido al incorporar un elemento de menor radio iónico y distinta configuración electrónica. El efecto observado al dopar es similar al encontrado en el sistema $\text{Ce}(\text{Pd}_z\text{Rh}_{1-z})_2\text{Si}_2$, ya que este sistema también evoluciona entre dos extremos magnéticos.

La evolución de la temperatura de orden magnético puede ser comparada con lo previsto en base al diagrama de Doniach. Los compuestos magnéticos que dan origen a cada uno de los sistemas ($x = 0$) parecen estar a la derecha de δ_0 , el valor del parámetro en el cual se observa un máximo en la temperatura de orden magnético

¹En principio, la concentración crítica no es equivalente en estos dos sistemas. En el $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$, x_c está asociada a la concentración en que $T_N \rightarrow 0$, mientras que en el caso del $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$, x_c corresponde al punto donde $T_{\text{max}} \rightarrow 0$, es decir, donde desaparecen las correlaciones magnéticas. En ambos casos, los grados de libertad asociados a la fase magnética desaparecen en x_c .

²A pesar de que la fase que corresponde al extremo $x \rightarrow 1$ podría ser superconductora, ésta se encuentra muy próxima a la fase magnética “A” del CeCu_2Si_2 .

(es decir, $\delta > \delta_0$). Esta afirmación parece estar bien justificada en los compuestos CeIn_3 y CeRh_2Si_2 , pues los estudios realizados en este trabajo y los datos existentes en la literatura apuntan a que la T_{OM} disminuye tanto al alear como al someter los compuestos a presión hidrostática (ver las referencias dadas en los capítulos correspondientes). Esta situación puede ser discutida en el compuesto CePd_2Al_3 , en el que nuestros datos evidencian un leve aumento inicial de $T_{\text{N}}(x)$. El mismo comportamiento experimenta la $T_{\text{N}}(P)$ del compuesto estequiométrico, deducido del comportamiento del calor específico como función de la temperatura y la presión hidrostática. El análisis que llevaron a cabo Tang *et al.* [8] los llevó a concluir que el CePd_2Al_3 se encuentra en un valor $\delta < \delta_0$ en el diagrama de Doniach. Como ya mencionamos, esta conclusión puede ser discutida en base al valor del momento magnético ordenado que detectan las mediciones realizadas mediante difracción de neutrones o al reducido salto del calor específico a la temperatura T_{N} (ver el capítulo 5). Recordemos que el valor de $T_{\text{K}}(x=0) \approx 8\text{ K}$ calculada en el capítulo 5 es tres veces mayor a la temperatura de orden $T_{\text{N}}(x=0) = 2,8\text{ K}$.

Comparación de las regiones de inestabilidad magnética

Los diagramas de fases estudiados son claramente disímiles en la región de inestabilidad magnética. En ellos hemos podido identificar los comportamientos descritos para sistemas tipo I ($\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$), tipo II ($\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$) y tipo III ($\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$) en los que se observa, respectivamente, una evolución continua de $T_{\text{OM}} \rightarrow 0$ y la “desaparición” de la temperatura de orden magnético a temperatura finita.

Además del comportamiento en sí de la temperatura de orden, el estudio de la región de inestabilidad es de gran interés pues allí se manifiesta el comportamiento del tipo “non-Fermi liquid”. Éste se manifiesta en las divergencias logarítmicas observadas en el calor específico y en la dependencia subcuadrática de la resistividad eléctrica. Dependencias típicas de NFL han sido observadas en el sistema $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ y $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$. El primero de los sistemas adquiere gran relevancia en el estudio de este fenómeno, pues la simetría puntual cúbica en la que se encuentra el ión de Ce asegura la “tridimensionalidad” del sistema magnético. El comportamiento observado a muy bajas temperaturas descarta la aplicabilidad del modelo usualmente empleado para describir un NFL en las proximidades de un PCC. Esta afirmación es debida fundamentalmente a la dependencia lineal de la resistividad eléctrica, $\rho(T < 1\text{ K}, x = 0,7) \propto T$. Incluso el desorden no podría dar cuenta del comportamiento observado en $\rho(T)$, según se mencionó en el capítulo 3. Si bien el caso del sistema $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$ no ha sido estudiado tan en detalle como el $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$, lo observado permite aventurar que el desorden magnético juega allí un papel de relevancia.

6.1.2. Extensión a otros diagramas de fases

El estudio de “casos” fue planteado como uno de los objetivos principales de este trabajo, tanto con la finalidad de detectar sistemas modelo como con la de promover la discusión en torno de la clasificación existente. Es por ello que en esta

sección buscaremos comparar algunas de las observaciones realizadas con lo que se conoce en la literatura,[6, 7] a fin de obtener conclusiones más generales que puedan ser aplicadas a los diagramas de fases de otros sistemas.

Primeramente, podemos concluir que la *estructura cristalina* no es un condicionante para que un sistema pertenezca a alguno de los grupos de la clasificación fenomenológica. Basta comparar dos sistemas tipo I como lo son el $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$, ortorrómbico, y el $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$, cúbico. Se puede arribar a una conclusión similar respecto al efecto principal que tiene el *aleante* sobre el compuesto estequiométrico con $x = 0$. Nuevamente, un ejemplo surge de comparar el $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ con el $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$, pues en el primer caso la sustitución $\text{Cu} \rightarrow \text{Au}$ resulta en una variación del volumen, mientras que la sustitución $\text{In} \rightarrow \text{Sn}$ modifica la cantidad de portadores.

Resulta aún más interesante la comparación de los diagramas de fases obtenidos en función de *distintos* parámetros de control aplicados sobre el *mismo* compuesto estequiométrico. Ejemplo de ello es la supresión mediante presión hidrostática o aleación del orden antiferromagnético del CeIn_3 . Al suprimir el orden AF mediante presión se encuentra un diagrama de fases [9] que puede ser catalogado como tipo II, mientras que el diagrama de fases que hemos estudiado en el $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ es un paradigma del comportamiento tipo I. Incluso las fases encontradas son distintas, pues en un caso (presión) se encuentra una fase superconductora [4] y en el otro (aleación) se detecta una transición magnética de primer orden.

Nuestros resultados brindan una evidencia experimental que permite discutir la clasificación fenomenológica descrita en el capítulo 1 y compararla con lo esperado según el diagrama de Doniach. En principio, habría que asociar los diagramas de fases magnéticas tipo I a la situación descrita por el esquema de Doniach. En estos sistemas, la reducción de la temperatura de orden está asociada a un apantallamiento de los momentos localizados debido al aumento de la hibridización al variar la concentración de dopante o la presión. La dependencia de la temperatura de orden $T_{\text{OM}}(\delta)$ puede cambiar su curvatura debido al efecto (menor, según discutiremos luego) de variables como el desorden o una dependencia particular del parámetro δ .

La principal diferencia entre los diagramas tipo I y los tipo II y III está relacionada a la zona de la inestabilidad magnética, pues en el primer grupo es posible detectar la evolución $T_{\text{OM}}(\delta) \rightarrow 0$ a medida de que $\delta \rightarrow \delta_c$, mientras que en los otros dos grupos eso no es posible. En los otros diagramas de fases (tipo II y III) se detecta experimentalmente un “colapso” de la fase magnética, pues a partir de cierta concentración no es posible detectarla a pesar del valor finito al cual “desaparece” la temperatura de orden. En el caso de los sistemas estudiados mediante aleación, este comportamiento tan particular podría ser promovido por un fuerte efecto de desorden producido por la aleación en las muestras policristalinas, o como se mencionó en el caso del sistema $\text{Ce}(\text{Pd}_z\text{Rh}_{1-z})_2\text{Si}_2$, a un efecto similar a la frustración debido a las direcciones (eje o plano fácil) que adopta el momento ordenado en los compuestos estequiométricos $z = 0$ y $z = 1$. También debería considerarse una situación en la que la hibridización varíe fuertemente en una región reducida del diagrama de fases.

La situación planteada anteriormente permitiría describir una situación como la de los diagramas tipo III si consideramos que $\delta \approx \delta_0$. En dicho caso, se espera que la temperatura de orden varíe débilmente (pues $dT_{\text{OM}}/d\delta = 0$ en el máximo de la curva

$T_{\text{OM}}(\delta)$), siendo otro mecanismo como el desorden el que juega el papel relevante en la destrucción del orden magnético de largo alcance a $\delta \gtrsim \delta_0$. En el caso de sistemas de tipo II, el mismo argumento de desorden fuerte en muestras policristalinas (en las que podría producirse una distribución de concentraciones entre distintos granos) sería aplicable para describir la “desaparición” de la temperatura de orden. Por otro lado, el valor constante de la temperatura característica en la región ordenada de estos diagramas podría justificarse en el marco del modelo de Iglesias *et al.*, [10, 11] en el que se considera el efecto de incluir correlación magnética intersitio en el modelo de la “red de Kondo”. Debido a dichas correlaciones, se encuentran diferencias entre la temperatura de Kondo “de impureza” (que corresponde al caso sin correlaciones) y la temperatura de Kondo “de la red”, que evidencia un comportamiento complejo de acuerdo a la intensidad relativa de la correlación y del efecto Kondo intrasitio. Entre los comportamientos posibles está la saturación de T_{K} . Los argumentos de fuerte desorden para explicar los diagramas tipo II y III serían aplicables en primera medida a sistemas aleados, siendo su extensión a sistemas estudiados mediante presión hidrostática discutible.

Lo discutido en esta sección indica que clasificación fenomenológica [6, 7] funciona a manera de un modelo que permite la categorización a partir de la aparición de determinados rasgos, especialmente en la región de inestabilidad magnética. A pesar de ello, que un sistema pertenezca a un determinado grupo no debería ser adscripto a *una única variable* distinta de la hibridización. Es posible que las diferencias, como influencia del desorden, anisotropía, particularidades de la configuración electrónicas u otras, resulten en que un determinado sistema pueda ser catalogado dentro de uno de los tres tipos de diagramas. En este sentido, el estudio de casos es de gran importancia para determinar no sólo el escenario en que puede darse alguno de los tres “tipos”, sino la posibilidad de que existan otros tipos de diagramas. Mencionamos finalmente que lo que hemos presentado son argumentos plausibles (fundamentalmente desorden) que llevarían a la observación de los distintos tipos de diagramas de fases. La comprobación de los mismos podría llevarse a cabo mediante el control de las distintas variables presentadas. En particular, es de interés el estudio de la supresión del orden magnético de un compuesto estequiométrico en función de presión o composición de aleante, pero *controlando además* el grado de desorden introducido.

6.2. Conclusiones

En este trabajo hemos estudiado la supresión del orden magnético de los compuestos CeIn_3 , CeRh_2Si_2 y CePd_2Al_3 mediante aleación de los ligantes del Ce (In–Sn, Rh–Cu y Pd–Ni). En cada uno de los casos, hemos discutido los resultados en relación a los compuestos estequiométricos, a los sistemas aleados en sí, y a los diagramas de fases tomados como “casos” dentro de una clasificación fenomenológica propuesta en la literatura.

Respecto al sistema $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$, la principal observación está relacionada al rango notable en que ha podido detectarse la temperatura de orden antiferromagnético $T_{\text{N}} \rightarrow 0$, en al menos una década y media de temperatura. Esto lo convierte en un sistema modelo del comportamiento tipo I y ha permitido ampliar el conocimiento

de dicho grupo en relación a la dependencia del calor específico de bajas temperaturas. La zona de inestabilidad magnética de este sistema es compleja, detectándose una segunda transición magnética y el comportamiento de “non-Fermi liquid” alrededor de la concentración crítica $x_c \approx 0,65$. Es de gran interés el estudio de NFL observado, pues las dependencias del calor específico y la resistividad con la temperatura corresponden a una situación compleja, no tenida en cuenta por las teorías usualmente discutidas. Quedan por determinar, también, si las líneas de transición $T_N(x)$ y $T_I(x)$ se solapan alrededor de $x^* \approx 0,41$ y la naturaleza del comportamiento del tipo “impureza de Kondo” observado en la muestra $\text{CeIn}_{1,5}\text{Sn}_{1,5}$.

El sistema $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$ aporta un nuevo caso de comportamiento tipo II, similar al observado en el sistema $\text{Ce}(\text{Pd}_z\text{Rh}_{1-z})_2\text{Si}_2$. La comparación entre dichos sistemas permite concluir que la supresión del orden magnético del compuesto CeRh_2Si_2 no está relacionado a la anisotropía, aunque ésta puede ser responsable de que T_{N1} se reduzca más rápidamente al reemplazar rodio por paladio. Aún así, la curvatura observada en la dependencia $T_{N1}(x)$ es la misma en ambos sistemas. En el $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$ pudo detectarse una importante influencia del desorden en la región intermedia de sustitución. Además, en el extremo más rico en Cu de dicha región, pudo observarse una anomalía magnética que debe ser estudiada más en profundidad.

En el caso del sistema $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$ determinamos la evolución de la temperatura de orden $T_N(x)$ hasta $x = 0,2$, rango en el cual varía levemente. La nueva información de bajas temperaturas aportada por este trabajo no permite asegurar que el máximo observado a partir de dicha concentración en el calor específico (a la temperatura T_{max}) esté relacionado con una transición de fases o con correlaciones magnéticas en un sistema desordenado. La asociación del sistema $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$ al comportamiento tipo III es en este sentido ambigua. Alrededor de la concentración $x_c = 0,4$ a la que $T_{\text{max}} \rightarrow 0$ se observa el comportamiento asociado a un NFL.

Finalmente, hemos discutido la clasificación fenomenológica propuesta en la literatura [6, 7]. Los resultados obtenidos llevan a proponer que dicha clasificación contiene a los diagramas de fases de los sistemas estudiados, pero que son distintas particularidades de cada sistema las que conducen a uno u otro tipo de diagrama de fases.

Bibliografía

- [1] S. Doniach, *Physica* **91B**, 231 (1977).
- [2] J. G. Sereni *et al.*, *Phys. Rev. B* **48**, 3747 (1993).
- [3] H. Wilhelm y D. Jaccard, *Phys. Rev. B* **66**, 064428 (2002).
- [4] N. D. Mathur *et al.*, *Nature* **394**, 39 (1998).
- [5] H. von Löhneysen, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 532 (1999).
- [6] J. G. Sereni, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 1767 (1998).
- [7] J. G. Sereni, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 2139 (2001).
- [8] J. Tang *et al.*, *Physica B* **217**, 97 (1996).
- [9] G. Knebel *et al.*, *Phys. Rev. B* **65**, 024425 (2001).
- [10] J. R. Iglesias *et al.*, *Phys. Rev. B* **56**, 11820 (1997).
- [11] B. Coqblin *et al.*, *Phys. Rev. B* **67**, 064417 (2003).

Agradecimientos

La primera persona a quien debo agradecerle la posibilidad de hacer este trabajo es Julián, quien me ha dirigido en estos últimos años. Por lo que aprendí de él sobre este tema, física y muchas otras cosas. Por su buen trato y disposición... Y nunca me tiró con el manual !

A Mariano, con quien compartí largas veladas de medición, “instrumentalización”, programación... En los primeros tiempos con “la vocecita”, siempre con unos mates y charlas variadas. Nos quedaron muchos proyectos en el tintero que espero podamos encarar (obviamente, después de la cerveza).

Octavio fue mi “tutor” al dar mis primeros pasos con el viejo calorímetro, allá en la licenciatura. Su contribución en esta nueva etapa no fue menor, ayudándome mucho en mis visitas a sus nuevos pagos (junto a Sandra y Mica) y, por supuesto, las charlas sobre muestras y el $CeIn_{3-x}Sn_x$.

A los responsables en el exterior de los proyectos en que está enmarcado este trabajo. Como mencioné, todas las muestras medidas fueron provistas por los grupos de los Dres. C. Geibel (Alemania) y E. Bauer (Austria). Las discusiones con ellos fueron extremadamente provechosas. Agradezco sobre todo a C. Geibel las facilidades que me permitieron visitar su Grupo en tres ocasiones e incluso asistir a la conferencia organizada por el Ferlin, en Bled. Agradezco en este párrafo a la gente del MPI Dresden que tan bien me recibieron, en particular a Nubia Caroca-Canales, Julia, Micha, Zakir, Niels, Jerone y otros. Y por supuesto a Enrique, Zulma y las pequeñas por su atención constante. Además de las mediciones con el PPMS.

A UNCuyo por el “bypass” financiero en los primeros meses del '98, y a la existencia del Conicet, que me permitió continuar con la carrera aquí en Bariloche.

A la gente de BT, por el día a día. Las charlas en la cocina, polémicas variadas, por sus tareas que hacen que el laboratorio funcione. Gracias a Javier, Ernesto, Osqui, María Elena, Ana Emilia. A Paco por su entusiasmo. A algunos que ya partieron como el Pampa, Marcelo y Leo. A Hernán por lo que pude aprender de compus, redes y sistemas operativos, además de sus precisas respuestas en temas varios. A Gladys y a Julio por su buena onda de siempre, las charlas de la comida y su excelente predisposición a la hora de (mis) consultas de física y otras yerbas. A Gerardo, el Gringo, Rodolfo y Sergio por las numerosas preguntas sobre técnica, mecánica y demás que me han sabido responder. A Eduardo, de quien va acompañado el orden. Al Vasco, por las cosas más variadas: los chistes, charlas, ganas de encarar cosas nuevas. Por las ayudas electrónicas. Lamento no haber podido empezar la etapa del horno con él presente. A la muchachada del labo: Diego, Mariela, El Colo, Chango, Giorgio,

Nestor, ... A Sebas, con quien compartimos un cuatrimestre midiendo “borudos”, tratando sortear la sequía. Me trató de inculcar la buena música, pero eso es sólo para elegidos. A Cesar, que miró el Abstract. A nuestros vecinos de Óptica. Al Willy que siempre se cuenta algo divertido.

A Boris, con quien he compartido la carrera, desde aquel curso de ingreso en la Fa.M.A.F., pasando por el examen, viaje en ómnibus, vueltita en avión, el Pabellón 4 y luego “Diucas y Pitios s/n”, hasta estos 5 (más uno y medio) años en el laboratorio.

Por supuesto, al resto de los IB’94 que todavía deambulan por el CAB (y otros que ya han partido), con quienes siempre es interesante cruzar unas palabras. A la “barra” del IB, organizadora de fiestas de cumpleaños, disfraces, etc. Gracias a Fabiana, Pierre, Vero, Pablo, Kolton, Darío, Zulema, Esteban, Lili, Gabriela, Mario, Karina y muchos otros. A los chicos del futbol de Lunes y Viernes: “mens sana in corpore sano”, aunque siempre alguien termine abollado.

Creo que parte importante de esta etapa de formación está asociada a las ayudantías en el IB. Tuve la suerte de “caer” en Electrónica, una materia divertida y con una cátedra de espectáculo. Muchas gracias Pierre, Enzo y Federico por las enseñanzas sobre electrónica y sobre el enseñar. A Germán y a “Sanfi”, parte fundamental de la actividad en los laboratorios. A la gente del CAB, en particular a las Secretarías de Instituto y la gente de Biblioteca y de Personal, quienes me dieron una muy buena mano cuando lo necesité. A quienes me aclararon más de una duda sobre física.

A Mamá, Papá, Marcos y Ana. Que siempre me han apoyado al tomar decisiones, me han acompañado día a día a pesar de la distancia. Además, recibí de ellos consejos sobre este trabajo, ideas y correcciones pertinentes. A toda la flía: Tías, Tíos, Primos, Signe, ... Y a la familia nueva, allá en San Lorenzo y acá en Bariloche (gracias por correcciones y charlas pertinentes).

Y por supuesto, a Yanina. Que me ha acompañado en estos 5 años, justito desde el principio del doctorado. Por su apoyo, su excelente trabajo editorial, el bancarme en estos últimos meses. Pero fundamentalmente, por todo lo demás.

Muchas Gracias a todos,

Pablo

Trabajos Publicados

Publicaciones relacionadas con este trabajo de tesis

Magnetic phase diagram of $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x})_2\text{Si}_2$

P. Pedrazzini, M. Gómez Berisso, J. G. Sereni, O. Trovarelli, C. Geibel, J. Magn. Magn. Mater. **226-230**, 161 (2001).

Non-Fermi liquid behaviour in cubic $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$

P. Pedrazzini, M. Gómez Berisso, N. Caroca-Canales, M. Deppe, C. Geibel, J. G. Sereni, Physica B **312-313**, 406 (2002).

Loss of magnetism in $\text{CePd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$

E. Bauer, A. Galatanu, M. Gómez Berisso, P. Pedrazzini, J. G. Sereni, Physica B **312-313**, 464 (2002).

Complex magnetic phase diagram near the quantum critical point in $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$

P. Pedrazzini, M. Gómez Berisso, J. G. Sereni, N. Caroca-Canales, M. Deppe, C. Geibel, Acta Phys. Pol. B **34**, 363 (2003).

Non-Fermi liquid effects close to a QCP in $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$

J. Custers, T. Cichorek, P. Gegenwart, N. Caroca-Canales, O. Stockert, C. Geibel, F. Steglich, P. Pedrazzini, y J. G. Sereni, Acta Phys. Pol. B **34**, 379 (2003).

Otras publicaciones realizadas durante el período de trabajo

Nonmonotonous evolution of the Kondo temperature in the phase diagram of $\text{Ce}(\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\text{Si}_2$

M. Gómez Berisso, O. Trovarelli, P. Pedrazzini, G. Zwicknagl, C. Geibel, F. Steglich, y J. G. Sereni, Phys. Rev. B **58**, 314 (1998).

Metalurgic, structural and ground state properties of $\text{Ce}(\text{Pd}_{1-r}\text{Rh}_r)_2\text{Si}_2$

O. Trovarelli, M. Gómez Berisso, P. Pedrazzini, D. Bosse, C. Geibel, F. Steglich and J. G. Sereni, J. Alloys Comp. **275-277**, 569 (1998).

Low temperature properties of $\text{Ce}(\text{Pd}_{1-r}\text{Rh}_r)_2\text{Si}_2$

M. Gómez Berisso, P. Pedrazzini, J. G. Sereni, O. Trovarelli, C. Geibel, and F. Steglich, Physica B **259-261**, 68 (1999).

Non-Fermi liquid behavior of $\text{YbCu}_{5-x}\text{Al}_x$

E. Bauer, R. Hauser, A. Galatanu, H. Michor, G. Hilsher, J. G. Sereni, M. Gómez Berisso, P. Pedrazzini, M. Galli, F. Marabelli, P. Bonville, Phys. Rev. B **60**, 1238 (1999).

Magnetic and superconducting properties of A_7B_3 compounds (A=Th or La and B=Ni, Co, Fe or Pd, Rh, Ru)

P. Pedrazzini, G. Schmerber, M. Gómez Berisso, J. P. Kappler, J. G. Sereni, Physica C **336**, 10 (2000).

Experimental study of the physical properties in the complex magnetic phase diagram of $\text{Ce}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ru}_x)_3\text{B}_2$

St. Berger, A. Galatanu, G. Hilscher, H. Michor, Ch. Paul, E. Bauer P. Rogl, M. Gómez Berisso, P. Pedrazzini, J. G. Sereni, J. P. Kappler, A. Rogalev, S. Matar, G. Weill, B. Chevalier, J. Etourneau, Phys. Rev. B **64**, 134404 (2002).

Composition dependence of the magnetic properties of Ge-doped CeCu_2Si_2

M. Gómez Berisso, P. Pedrazzini, N. Caroca-Canales, O. Trovarelli, C. Geibel, J. G. Sereni, Physica B **320**, 380 (2002).

Study of $\text{Ce}(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{Si}_2$: pronounced differences between the CeRh_2Si_2 and CePd_2Si_2 ground states

M. Gómez Berisso, P. Pedrazzini, J. G. Sereni, O. Trovarelli, C. Geibel, F. Steglich, Eur. Phys. J. B **30**, 343 (2002).