

VARIACION TERMICA DE LA RESISTIVIDAD
ELECTRICA EN NUEVOS MATERIALES METALICOS:
COMPUESTOS DE TIERRAS RARAS Y
ALEACIONES AMORFAS

JESUS RODRIGUEZ FERNANDEZ

Memoria presentada para optar
al grado de doctor en Ciencias
Físicas.

Santander, 16 de marzo de 1987

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

CAPITULO 5

COMPUESTOS RPt con (R = La, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho y Er)

Los compuestos equiatómicos RPt, han sido ampliamente estudiados y analizados en sus aspectos estructurales y magnéticos por nuestro grupo (74,81,82), por lo que sus características nos resultan bien conocidas. Son ferromagnéticos con temperaturas de orden superiores a 10K, por lo que se adaptan perfectamente a nuestras posibilidades experimentales, pudiendo obtener además mediante medidas de resistividad una nueva información que puede contrastarse con la ya conocida, complementandola en muchos aspectos.

5.1.- ANTECEDENTES

5.1.1.- Cristalografía

Los primeros estudios cristalográficos de los compuestos RPt datan de 1965 (73), mostrándonos que el LaPt y el CePt cristalizan en la estructura ortorrómbica tipo CrB, mientras que el resto de los compuestos equiatómicos RPt lo hacen en la estructura ortorrómbica tipo FeB. Sin embargo, en 1978 le Roy y col⁽⁸³⁾ encontraron que el PrPt y el NdPt preparados por enfriamiento rápido en un horno de arco poseen también la estructura CrB. Ambas estructuras pueden ser construídas a partir de prismas trigonales con los vértices ocupados por átomos de TR y los centros ocupados por átomos de platino. Una representación de estas estructuras con sus características

principales se presentan en el la figura 5.1. Los parámetros de malla así como las posiciones atómicas encontradas a partir de los diagramas de difracción de neutrones encontradas para cada compuesto se presentan en la Tabla 5.1.

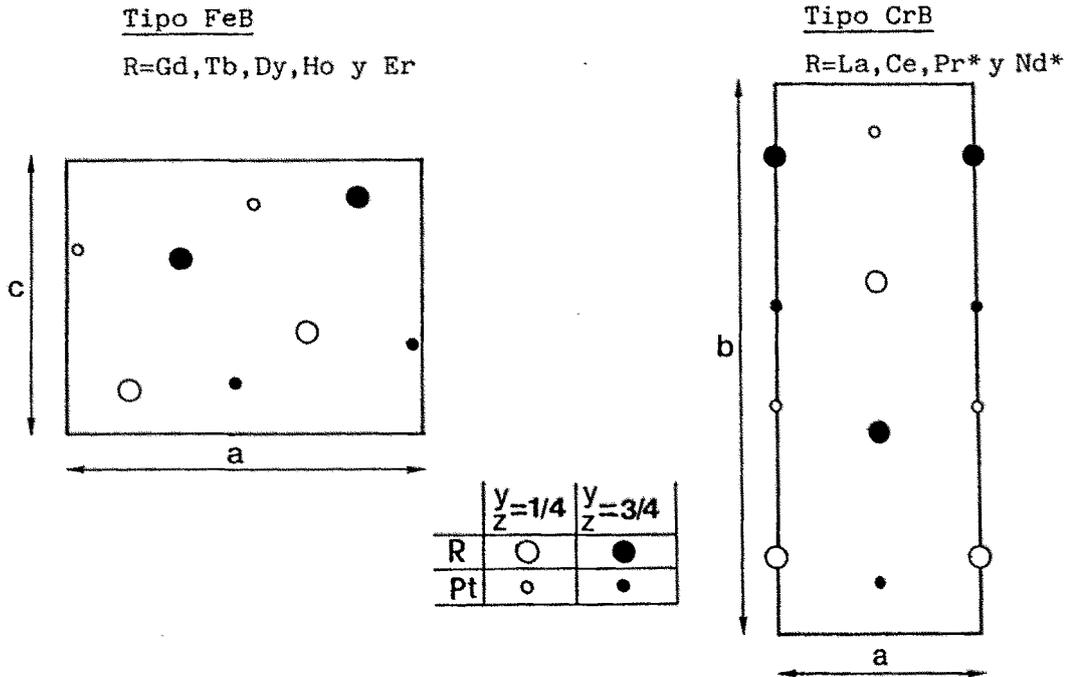
Como ya se ha señalado en el capítulo 2, a todas las muestras utilizadas por nosotros las hemos realizado diagramas de Debye-Scherrer para comprobar la buena cristalización de las mismas. Además, de estos compuestos RPt posteriormente hemos obtenido diagramas de polvo en la Universidad de Cantabria, mas sensibles para detectar posibles fases vecinas, no observándose ningún pico complementario y calculando parámetros de malla acordes con los de la literatura.

En la figura 5.2 presentamos a modo de ejemplo los diagramas de intensidades obtenidos en Santander del PrPt y del DyPt, donde pueden observarse las diferencias entre los diagramas de los dos tipos de estructura CrB y FeB respectivamente.

5.1.2.- Propiedades magnéticas

Las propiedades y estructuras magnéticas de los compuestos RPt tipo FeB (R= Gd, Tb, Dy, Ho, Er y Tm) fueron estudiadas en el año 1980 por A. Castets y col⁽⁸¹⁾. Posteriormente, en el año 1982, estos autores completaron el estudio de la serie analizando los compuestos NdPt y PrPt⁽⁸²⁾.

Las curvas de imanación para todos estos compuestos obtenidos a 4.2 K se presentan en las figuras 5.3 y 5.4. En todas ellas, incluso en campos



Grupo espacial Pnma (D_{2h}^{16})

Posiciones atómicas :

- 4 átomos de R en un sitio 4C
- 4 átomos de Pt en un sitio 4C

simetría local $m)C_s$

- 1) $(x, 1/4, z)$
- 2) $(-x, 3/4, -z)$
- 3) $(1/2-x, 3/4, 1/2+z)$
- 4) $(1/2+x, 1/4, 1/2-z)$

Grupo espacial Cmc (D_{2h}^{17})

Posiciones atómicas :

- 4 átomos de R en un sitio 4C
- 4 átomos de Pt en un sitio 4C

simetría local $m)C_s$

- 1) $(0, y, 1/4)$
- 2) $(0, -y, 3/4)$
- 3) $(1/2, 1/2+y, 1/4)$
- 4) $(1/2, 1/2-y, 3/4)$

*enfriamiento rápido

FIGURA 5.1

Estructura cristalográfica de los compuestos RPt.

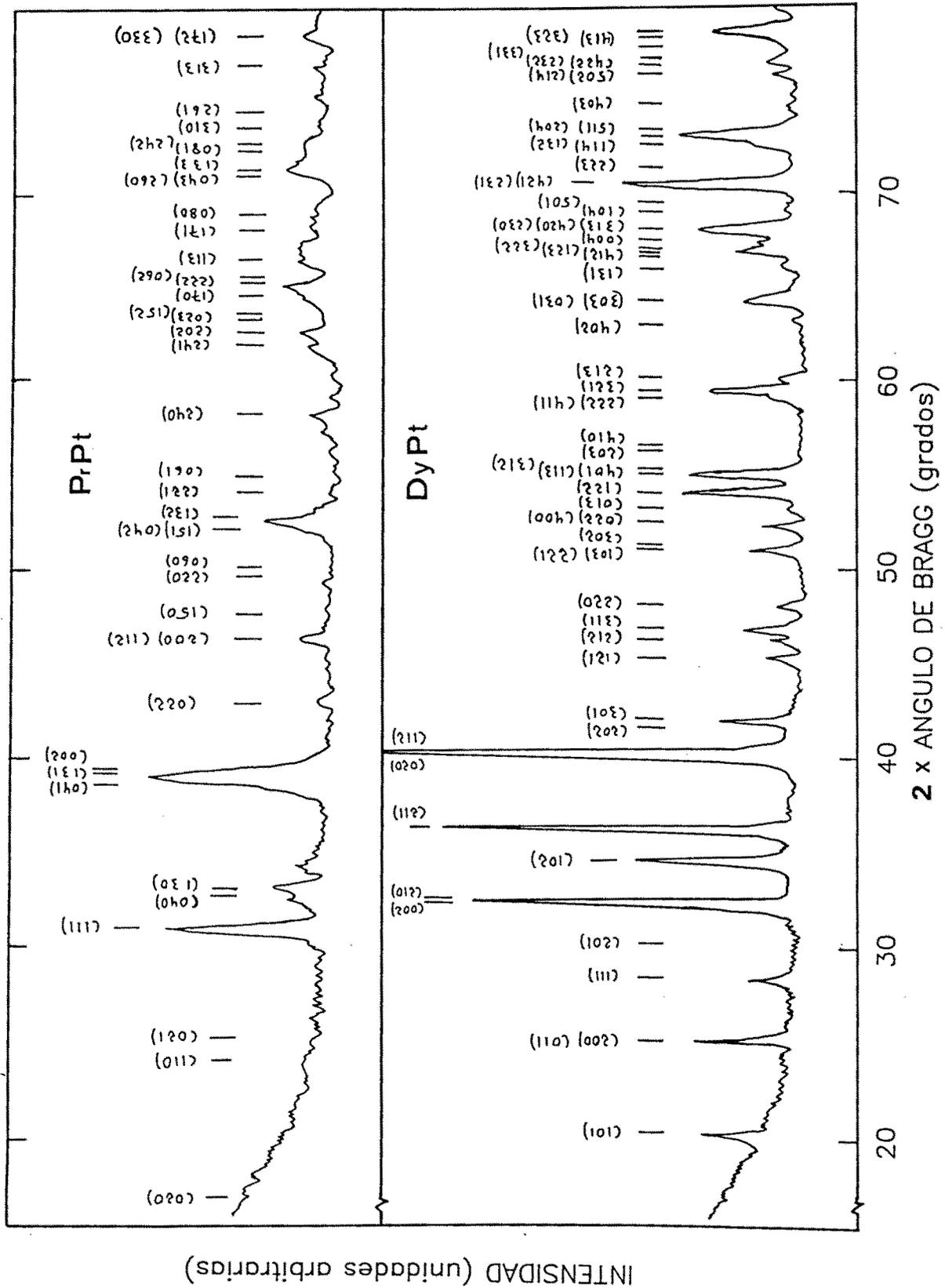


FIGURA 5.2
Diagramas de difracción de RX de los compuestos PrPt y DyPt

compuesto	a (Å)	b (Å)	c (Å)	POSICIONES ATOMICAS												Referencias	
				R			Pt			R			Pt				
				x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z		
LaPt	3.974	11.037	4.458														73
	3.972	11.023	4.458	.0		.25					.0				.25		74
CePt	3.921	10.920	4.524														73
	3.918	10.908	4.527														74
	3.911	10.914	4.524	.0	.137	.25				.0	.409	.25				*	
PrPt	3.891	10.899	4.569														83
	3.884	10.724	4.572	.0	.132	.25				.0	.409	.25					74
NdPt	3.846	10.769	4.542														83
	3.858	10.692	4.551	.0	.131	.25				.0	.416	.25					74
GdPt	7.088	4.502	5.590														73
	7.088	4.499	5.591		.25						.25						81
TbPt	7.018	4.494	5.561														73
	7.013	4.490	5.564	.177	.25	.148				.0334	.25	.662					81
DyPt	6.983	4.478	5.544														73
	6.974	4.479	5.542	.177	.25	.148				.0334	.25	.662					81
HoPt	6.951	4.470	5.532														73
	6.932	4.456	5.528	.185	.25	.142				.0414	.25	.640					81
ErPt	6.904	4.453	5.512														73
	6.906	4.451	5.509	.189	.25	.145				.0441	.25	.653					81
TmPt	6.855	4.446	5.496														73
	6.855	4.446	5.496	.180	.25	.157				.0377	.25	.680					81

TABLA 5.1

Parámetros de malla y posiciones atómicas de los compuestos RPt.

* J. Rodríguez Fernández, Tesina de Licenciatura, Universidad de Cantabria.

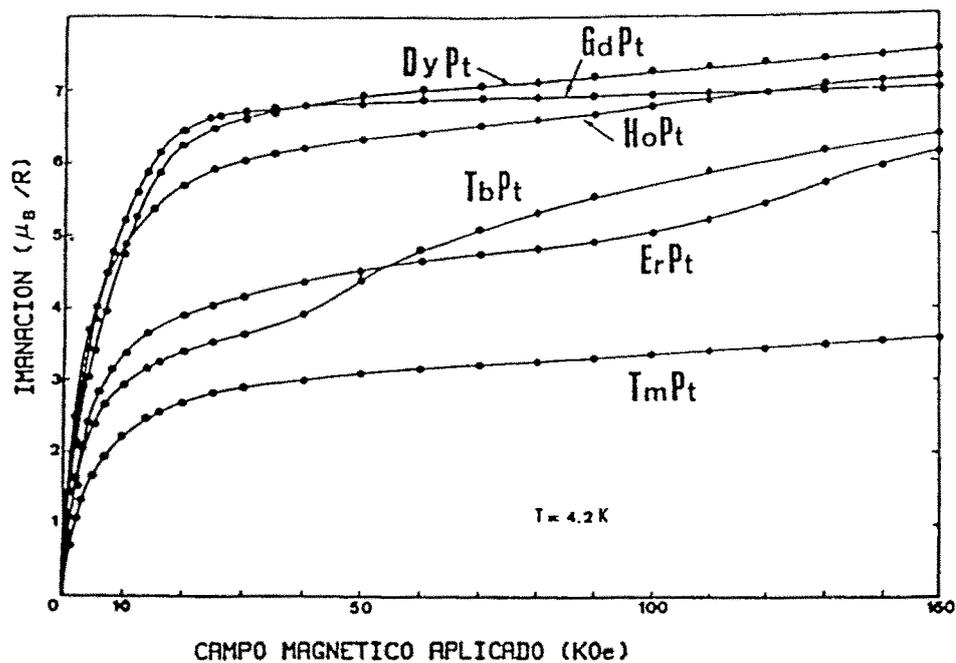


FIGURA 5.3

Curvas de primera imanación a 4.2 K de los compuestos RPt tipo FeB (Ref.81)

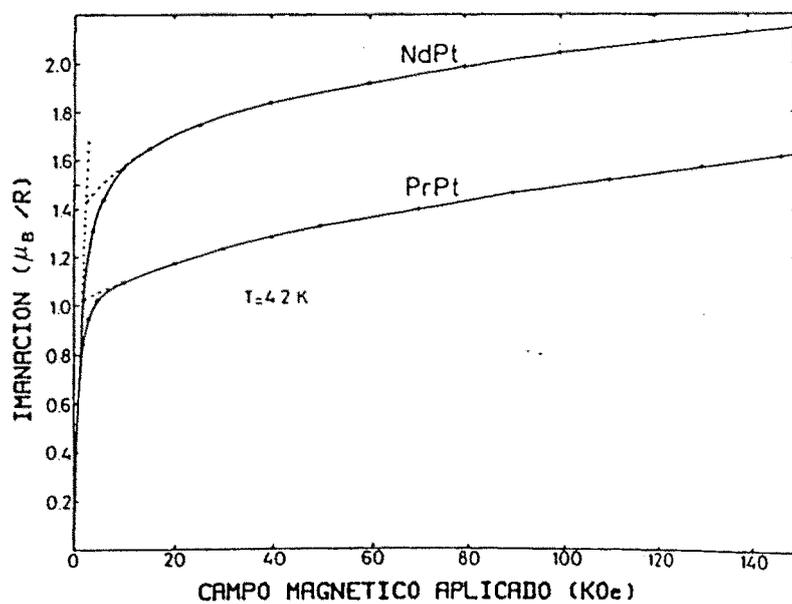


FIGURA 5.4

Curvas de primera imanación a 4.2 K de los compuestos RPt tipo CrB (Ref.82)

altos, no se ha conseguido la saturación, apareciendo en algunas (TbPt y ErPt) transiciones anormales.

Todos los compuestos son ferromagnéticos con temperaturas de Curie (T_C) superiores a 10 K. La inversa de la susceptibilidad sigue en todos ellos por encima de T_C una ley de Curie-Weiss, definiendo unas θ_p (temperatura de Curie paramagnética) mayores que cero, y que corresponden a valores del momento efectivo muy cercanos a los de los iones libre R^{3+} . En cuanto a las estructuras magnéticas, éstas son de dos tipos: ferromagnéticas colineales en los CrB y ferromagnéticas no colineales en los FeB. En las figuras 5.5 y 5.6 se pueden observar las estructuras magnéticas de los compuestos NdPt y TbPt representativas de los dos tipos de comportamientos.

En la Tabla 5.2 se presentan las características magnéticas y el tipo de estructura de toda la serie

Las propiedades magnéticas que presentan estos compuestos se pueden interpretar teniendo en cuenta las consideraciones siguientes:

En primer lugar el Pt no es magnético al considerarse completa la capa 5d. Los átomos de TR ocupan sitios de muy baja simetría, por lo que el campo cristalino desdobra totalmente el nivel fundamental de los iones no Kramers o produce dobletes en los Kramers. Esta baja simetría es la causante de que el acoplamiento espín-orbita origine una fuerte anisotropía magnetocristalina. El orden magnético entre iones de TR se establece mediante interacciones de canje indirectas de tipo RKKY. Estas interacciones son oscilantes y de largo alcance y conducen generalmente a temperaturas de orden muy bajas.

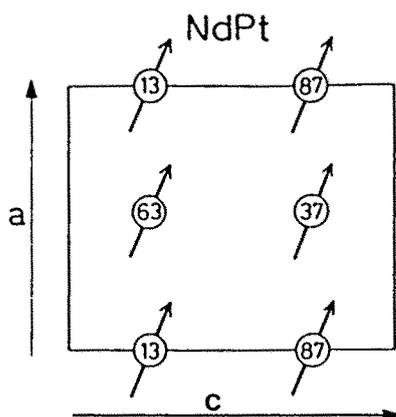


FIGURA 5.5

Estructura magnética del NdPt. Los números inscritos en los círculos corresponden al parámetro y multiplicado por 100. Los átomos de Pt no se muestran debido a que ocupan las mismas posiciones x,z que los de tierras raras (Ref.82).

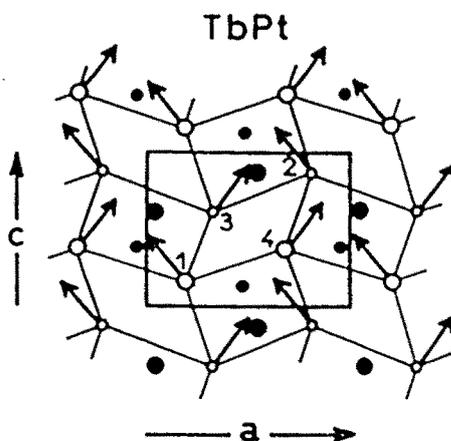


FIGURA 5.6

Estructura magnética del TbPt (Ref.81)

compuesto	θ_p (K)	T_c (K)	μ_{eff} (μ_B)	$g\sqrt{J(J+1)}$	estructura	Ref.
PrPt	5	15	3.46	3.58	Fc	82
NdPt	8	23	3.68	3.62	Fa, Fc	82
GdPt	66	66	8.29	7.94		
TbPt	44	56	9.71	9.70	-Ca, Fc	81
DyPt	25	23	10.45	10.60	-Ca, Fc	81
HoPt	15	16	10.24	10.60	Fa, -Cc	81
ErPt	14	16	9.13	9.60	Fa, Cc	81
TmPt	2	6	7.36	7.60	Fa, Cc	81

TABLA 5.2

Propiedades magnéticas de los compuestos RPt.

La competición existente entre las interacciones indirectas y los efectos de anisotropía son los causantes de las estructuras magnéticas que aparecen en estos compuestos^(84,85). El hecho de que unas sean colineales y otras no colineales es debido al diferente sitio cristalográfico existente en los dos tipos de estructura cristalina.

Mediante cálculos de campo cristalino utilizando el modelo de cargas puntuales ha sido posible explicar las diferentes configuraciones magnéticas que aparecen, poniendo de manifiesto la importancia del campo cristalino en estos compuestos⁽⁸¹⁾.

5.2.- MEDIDAS DE RESISTIVIDAD

Las muestras utilizadas para estas medidas se han obtenido a partir de las que se dispuso para realizar las medidas de imanación. El proceso hasta obtener las muestras paralelepípedicas ha sido el descrito en los apartados 1.1.1 y 1.1.2. Las tierras raras utilizadas tenían una pureza del 99.9% y el platino del 99.99%.

5.2.1.- Resultados experimentales

En la figura 5.7 presentamos la variación térmica de la resistividad eléctrica de los compuestos RPt entre 10 K y 300 K. Excepto en el LaPt, que no es magnético, en todos los compuestos se observa un brusco cambio de pendiente que corresponde a la temperatura de Curie. Este cambio tiene su origen como señalamos en la sección 2.5, en el hecho de que la contribución

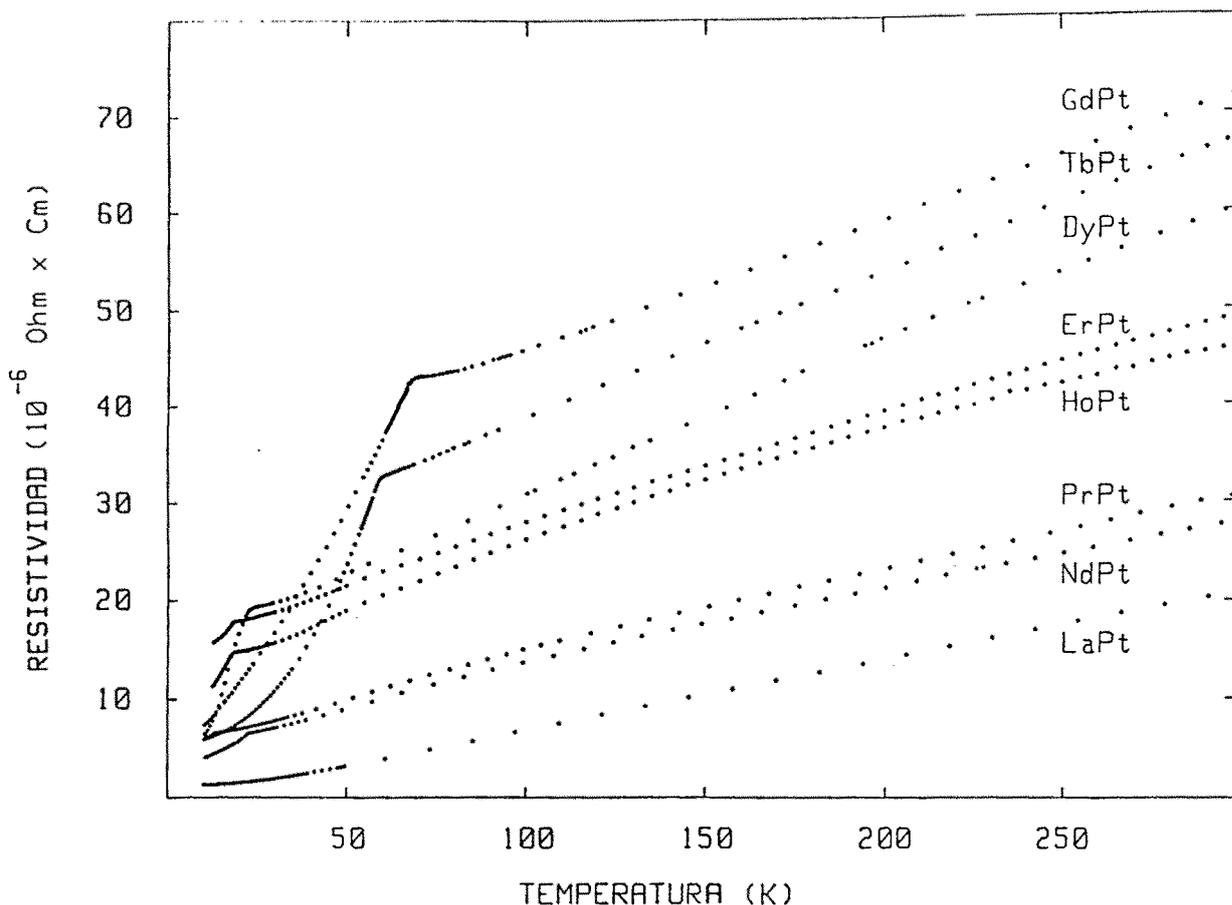


FIGURA 5.7

Variación térmica de la resistividad de los compuestos RPt

magnética debe alcanzar un valor constante a partir de la temperatura de orden. Por lo tanto por encima de esta temperatura el aumento de resistividad es debido, en principio, únicamente al aumento de la resistividad fonónica. Decimos "en principio" ya que, como mas adelante veremos, por encima de dicha temperatura puede existir una variación notable debida a los efectos de campo cristalino que se aprecian en los compuestos anisótropos.

La determinación precisa de los valores de T_c pueden hacerse observando las curvas de $d\rho/dT$ en función de T (Figura 5.8). T_c se estima como el valor correspondiente al punto de inflexión situado entre el máximo y mínimo de dichas curvas. Dichos valores se comparan en la tabla 5.3 con

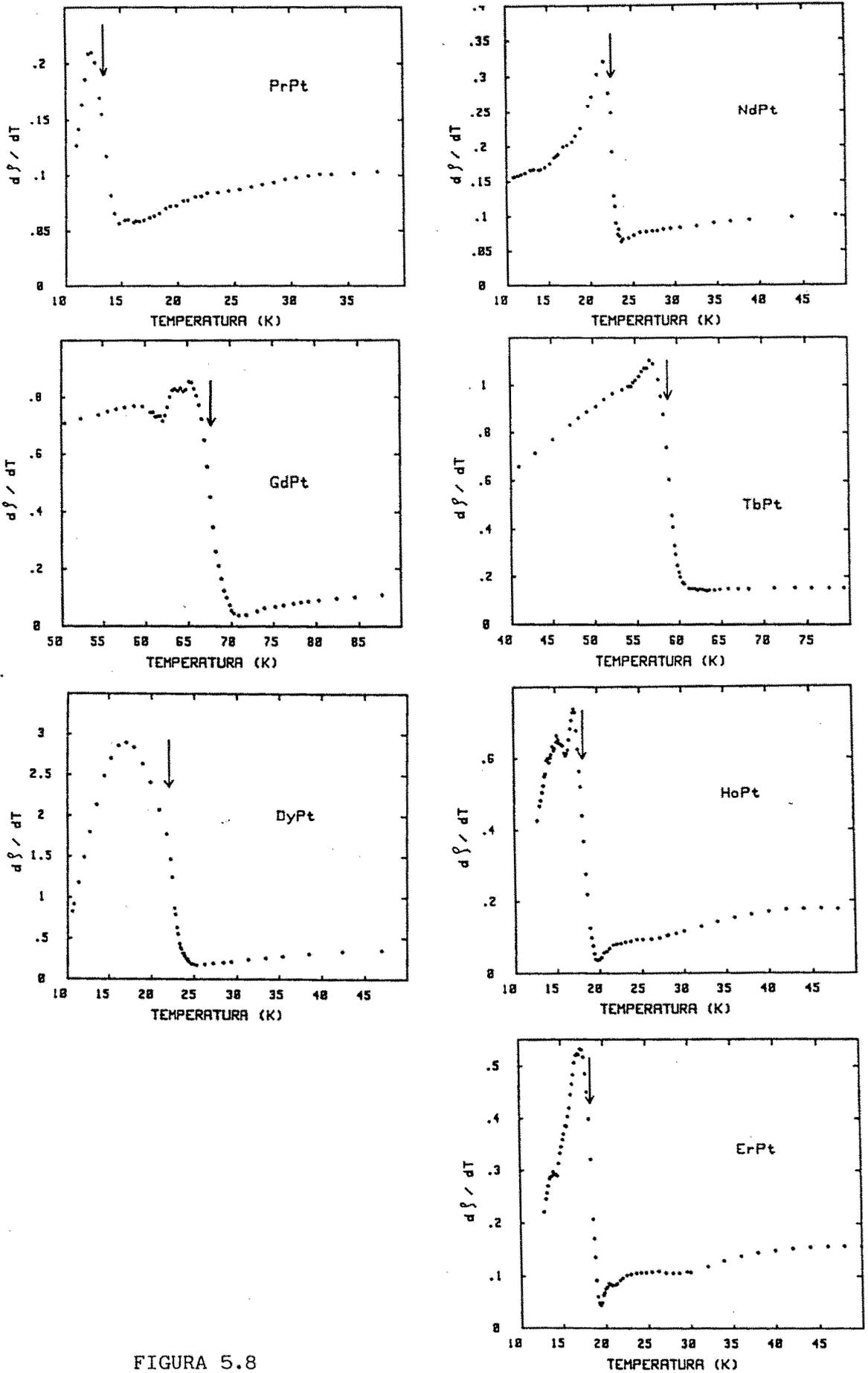


FIGURA 5.8

Variación térmica de $d\rho/dT$. Las flechas señalan las temperaturas

los previamente obtenidos en las medidas de imanación, observándose una mayor precisión en los primeros.

A altas temperaturas se observa un comportamiento lineal, $\rho = \rho_0 + \alpha T$. Los coeficientes α se encuentran en la Tabla 5.3.

Cuando la temperatura tiende a 0 la resistividad tiende hacia la resistividad residual, ρ_r , que suponemos independiente de la temperatura. Este valor debe ser obtenido por extrapolación de la curva $\rho(T)$ para $T = 0$. Debido a los pequeños valores de T_C y a que no tenemos valores de por debajo de 10 K, los valores de ρ_r son difíciles de determinar con precisión. Por este motivo hemos observado algunas variaciones en los valores de ρ_r cuando se repitieron medidas con diferentes muestras del mismo compuesto. Como valor más fiable hemos tomado el más bajo de todos los encontrados.

Debemos también señalar que las ρ_r (Tabla 5.3) son del orden de unos pocos $\mu\Omega \times \text{cm}$, lo cual es señal de la buena cristalización de las muestras; en efecto, como ya hemos señalado en apartado 2.3, ρ_r es debida fundamentalmente a las imperfecciones de la red

5.2.2.- Determinación de las resistividades fonónicas y magnéticas

La resistividad total de acuerdo con la regla de Matthiesen vale $\rho = \rho_r + \rho_f + \rho_m$, por lo que para determinar la resistividad magnética ρ_m deberemos sustraer a la resistividad total ρ las contribuciones residual ρ_r y fonónica ρ_f . La ρ_r acabamos de ver como se determina, habiendo sido ya evaluada. Mas compleja es la determinación de las resistividades fonónicas.

Compuesto	tipo de estructura	T _c (K) (*)	T _c (K) (**)	α T μΩ.cm	ρ _r μΩ.cm	ρ _m μΩ.cm	θ _p (K)	Ω (A ³)	K _F (Å ⁻¹)	n° iones R ²⁺ en el cálculo de ∑F(x)	∑F(x).10 ⁻³	Rpt		R. metálicas		RNI	
												m*/m	ev. λ ³	m*/m	ev. λ ³	m*/m	ev. λ ³
LaPt	CrB	—	—	0.068 T	1.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PrPt	CrB	15	13.4±0.2	0.075 T	5.7	3.0	5	48.44	1.244	691.840	-8.79	4.2	1.37	—	—	—	—
NdPt	CrB	23	22.5±0.2	0.070 T	3.3	4.6	8	47.03	1.236	712.548	-8.55	4.1	1.28	—	—	—	—
GdPt	FeB	66	66.7±0.2	0.125 T	4.7	29.7	66	44.57	—	—	—	3.3	1.38	2.6	3.1	—	1.44
TbPt	FeB	56	58.7±0.2	0.135 T	5.0	22.3	44	43.80	1.266	764.966	-8.24	3.7	1.29	2.8	3.2	—	—
DyPt	FeB	23	22.2±0.2	0.133 T	4.8	15.6	25	43.28	1.271	774.312	-8.21	4.6	1.22	2.9	3.0	—	2.20
HoPt	FeB	16	18.2±0.2	0.090 T	10.2	12.3	15	42.77	1.276	783.488	-8.03	5.9	0.90	2.9	2.9	—	2.36
ErPt	FeB	16	18.4±0.2	0.086 T	14.3	7.3	14	42.33	1.280	791.500	-7.92	3.7	1.45	4.2	2.2	—	2.34

TABLA 5.3

Valores característicos de los compuestos Rpt.

* de medidas magnéticas, referencias 81 y 83

** de nuestras medidas de resistividad

Cuando se dispone de una serie isoestructural en la cual hay algun compuesto no magnético (a base de La o Y generalmente), se estima como resistividad fonónica de la serie la correspondiente a dicho compuesto; bien entendido que esto es una aproximación, ya que los parámetros vibracionales (parámetros de malla, pesos atómicos, etc.) varían ligeramente. No obstante, los resultados suelen ser satisfactorios.

En los compuestos equiatómicos RPt estudiados, unicamente el PrPt y el NdPt cristalizan en la misma estructura que el LaPt, y efectivamente el comportamiento a altas temperaturas (ver α en la Tabla 5.3 y fig 5.7) es muy similar. Así pues, en estos compuestos podemos suponer que su ρ_f es la del LaPt. La resistividad fonónica del LaPt debe responder, tal como vimos en el apartado 2.4 a una ecuación de Gruneisen-Bloch de la forma

$$\rho_f = K (T/\theta_R^2) G(\theta_R/T) \quad (5.1)$$

que a altas temperaturas, al ser $G(\theta_R/T)=1$, se convierte en $\rho_f = \alpha T$, con $\alpha = K/\theta_R^2$. Ajustando la curva experimental a este comportamiento, el mejor acuerdo, con un residuo de $R=1.1\%$ (ver apéndice), se obtiene para $\theta_R = 153$ K (fig.5.9), que es muy cercano al valor $\theta_R = 155$ K obtenido a partir de medidas de calor específico en este compuesto⁽⁸⁶⁾. A modo de comparación señalemos que en el compuesto isomorfo LaNi se ha encontrado a partir de medidas de resistividad⁽²⁰⁾ un valor de $\theta_R = 166$ K.

En el resto de los compuestos de la serie, la resistividad del LaPt no puede ser estimada como la fonónica, pues poseen una estructura cristalina distinta. En la tabla 5.3 se puede apreciar cómo los coeficientes α para los compuestos con estructura FeB son mayores.

De entre estos compuestos el GdPt es el único que presenta una variación lineal justo por encima de T_C , lo que refleja el hecho de que el Gd (con $L = 0$) no presenta efectos de anisotropía. Por tanto, dicha variación deberá ser totalmente debida a la contribución fonónica. En base a esto hemos ajustado la resistividad del GdPt a una ecuación de Gruneisen-Bloch, obteniendo el mejor acuerdo para $\theta_R = 140$ K. Esta ecuación puede ser tomada como la contribución fonónica no sólo del GdPt, sino también del TbPt y DyPt que presentan coeficientes α muy similares. En cuanto al ErPt y el HoPt, cuyo $\alpha \approx 0.09$ es diferente de los anteriores, presentan aparentemente distinta contribución fonónica. En ausencia de cualquier otro tipo de información que nos permita determinar ρ_f con mayor seguridad, hemos optado por estimar ésta mediante una ecuación de Gruneisen-Bloch. Para ello, hemos tenido en cuenta la pendiente a altas temperaturas y hemos tomado $\theta_R = 140$ K; considerando dicha temperatura como característica de los compuestos RPt con estructura tipo FeB.

En las figuras 5.9 y 5.10 se presentan las resistividades magnéticas de los compuestos obtenidas restando a la resistividad total las contribuciones residual y fonónica. Esta última ha sido obtenida en cada caso tal como acabamos de explicar.

Puede observarse que la ρ_m en todos estos compuestos tiene un comportamiento similar, con un ligero aumento por encima de la temperatura de orden, para tender a un valor constante a altas temperaturas. Dicho efecto no es observado en el GdPt tal como era de esperar.

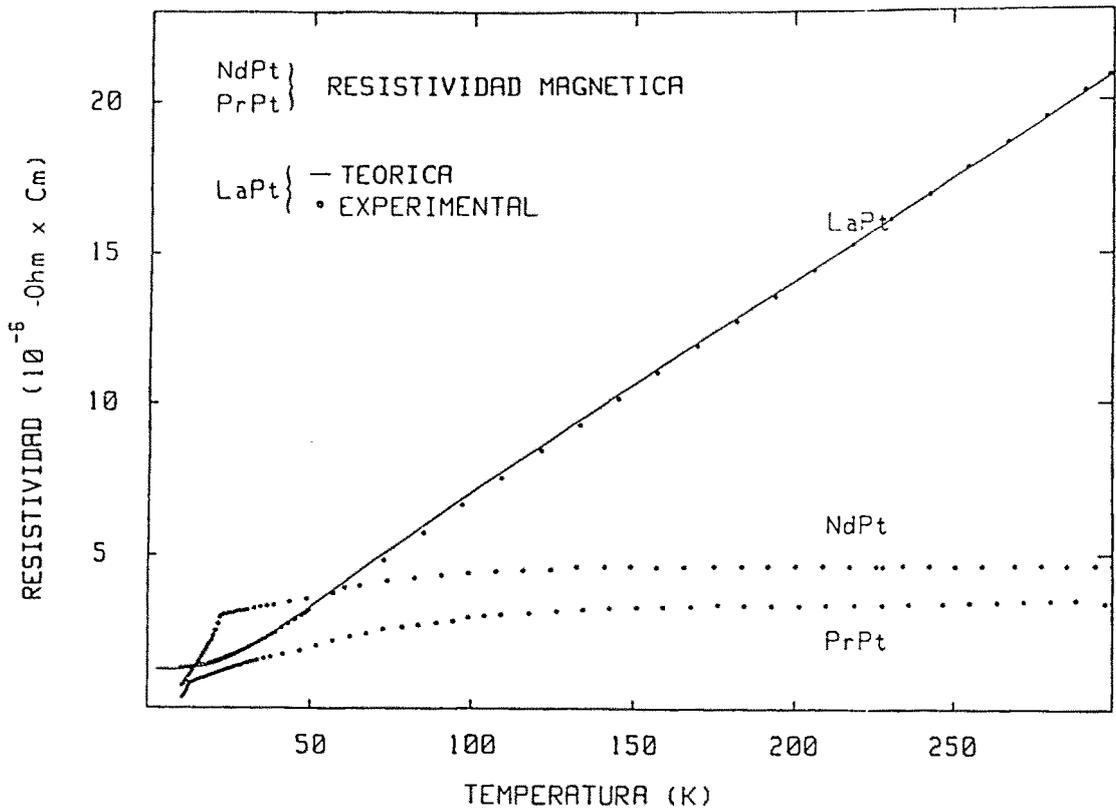


FIGURA 5.9

Comparación entre la resistividad teórica y experimental del LaPt. Resistividades magnéticas del PrPt y NdPt.

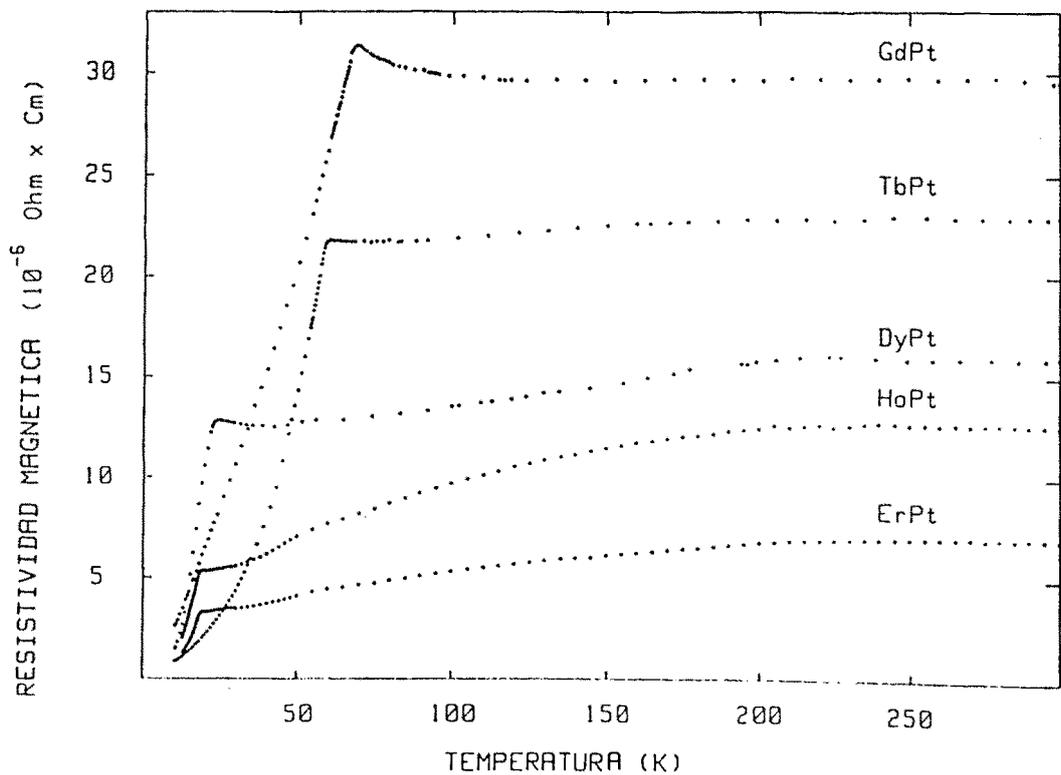


FIGURA 5.10

Resistividades magnéticas de los compuestos RPt tipo FeB

5.2.3.- Análisis de los efectos de campo cristalino

Se denomina campo cristalino (CC) al campo eléctrico creado por el conjunto de iones del cristal sobre uno dado.

A diferencia de lo que ocurre en los iones 3d, en las tierras raras, la energía debida al campo cristalino es mas débil que la interacción espín-orbita. Esta característica está determinada por el carácter interno de la capa 4f, que por una parte favorece la interacción espín-orbita y por otra, debido al apantallamiento creado por las capas 5p y 5s, debilita la acción del campo cristalino. La diferencia energética entre el multiplete fundamental, definido por el acoplamiento LS, y el primer estado excitado es muy grande en las tierras raras. Por este motivo el campo cristalino es tratado como una perturbación del multiplete fundamental, caracterizado por los números cuánticos L, S y J. Como consecuencia de este campo, la simetría se ve disminuída, y por tanto, se levanta la degeneración $(2J+1)$ del nivel fundamental total o parcialmente. Los nuevos estados de energía E_i , vendrán caracterizados por unos vectores propios $|i\rangle$ que serán combinación lineal de los $|m_j\rangle$.

A una temperatura dada T, la probabilidad de ocupación de un nivel i vendrá dada por la expresión:

$$P_i = \exp(-E_i/K_B T) / \sum_j \exp(-E_j/K_B T) \quad (5.2)$$

donde el sumatorio se extiende a todos los niveles de campo cristalino.

El análisis de campo cristalino nos puede permitir analizar cuantitativamente los efectos relacionados con las anisotropías. Así por

una parte se pueden determinar las direcciones de fácil imanación para un determinado compuesto. Este tipo de análisis, en el cual interviene principalmente el nivel fundamental, ha venido dando resultados satisfactorios⁽⁸⁷⁾; en concreto ha permitido interpretar las diferentes estructuras magnéticas de esta serie⁽⁸¹⁾. Por otra parte el conocimiento de los niveles de campo cristalino y los vectores propios correspondientes, ha permitido evaluar la variación térmica de la susceptibilidad magnética en diferentes casos⁽⁸⁸⁾.

Mediante un planteamiento similar al de la susceptibilidad se pueden considerar estos efectos en el cálculo de la resistividad magnética. Así la ecuación (2.24), que nos proporciona una ρ_m constante en $T > T_c$, se transforma al considerar los efectos del campo cristalino en^(89,90)

$$\rho_m (T) = \frac{3\pi N m^*}{\hbar e^2 E_F} G^2 (g_J - 1)^2 \sum_{\substack{m_s, m_s' \\ i, i'}} \langle m_s, i' | S_J | m_s, i \rangle^2 p_{i' i} \quad (5.3)$$

que será dependiente de la temperatura, donde N , m^* y E_F son respectivamente el número de átomos por unidad de volumen, la masa efectiva de los electrones de conducción y la energía de Fermi. G , que posee dimensión de energía por volumen, es la constante de interacción entre el espín s de los electrones de conducción y el espín del átomo de tierra rara, g_J es el factor de Lande, m_s y m_s' son los espines de los electrones de conducción en los estados inicial y final, i e i' son los estados de campo cristalino de energías E_i y $E_{i'}$, respectivamente. Los elementos de matriz son entre los estados inicial y final del sistema electrón de conducción momento localizado, $f_{i' i}$ está dado por

$$f_{i' i} = 2 / (1 + \exp(E_{i'} - E_i) / K_B T) \quad (5.4)$$

Cuando la temperatura de orden es menor que la separación total de niveles debida al campo cristalino, se obtiene de la fórmula (5.3) un valor de ρ_m en $T = T_C$ inferior a ρ_{mo} , alcanzando dicho valor cuando todos los niveles están igualmente poblados, es decir, cuando la temperatura es superior a la separación total de campo cristalino. Así pues la temperatura a la cual se alcanza el valor constante de ρ_m deberá proporcionarnos una estimación de la separación total de los niveles de campo cristalino.

Este tipo de comportamiento es el observado en las resistividades magnéticas de los compuestos RPt, Figs. 5.9 y 5.10. Tal como era de esperar, el único compuesto que no muestra este comportamiento es el GdPt. La causa está en que el momento orbital del Gd es 0, no produciéndose ningún efecto del campo cristalino sobre dicho ión.

Para comparar cuantitativamente el modelo teórico con los datos experimentales, hemos desarrollado el programa MOCA (ver apéndice), que calcula los niveles de campo cristalino, los valores de P_i y f_{ij} , así como los elementos de matriz de SJ entre los diferentes estados de campo cristalino y de espín del electrón, por último determina el valor del sumatorio que aparece en la ecuación (5.3) y que simplemente es el valor ρ_m / ρ_{mo} .

El cálculo de los niveles producidos por el campo cristalino lo hemos realizado utilizando el modelo elemental de cargas puntuales, que consiste en considerar una carga q_j en cada ión j situado a una distancia R_j del ión estudiado. Esta aproximación extremadamente simple, no tiene en cuenta ni la extensión espacial de los electrones de cada ión, ni el recubrimiento de las funciones de onda, ni los efectos de los electrones de conducción. A pesar de esto, el carácter fuertemente localizado de los electrones 4f, así

como el hecho de ser internos, hace que el modelo de cargas puntuales de buenos resultados.

Utilizando los operadores equivalentes de Stevens O_n^m ⁽⁹¹⁾, el hamiltoniano de campo cristalino toma la forma⁽⁹²⁾

$$H_c = \sum_{n=2,4,6} \sum_{m=0 \pm 2 \pm 4 \pm 6} V_n^m \theta_n O_n^m \quad (5.5)$$

con θ_n ($\theta_2 = \alpha_J$, $\theta_4 = \beta_J$, $\theta_6 = \gamma_J$) coeficientes característicos del ión de tierras raras considerando, ya tabulados por Stevens, y V_n^m los parámetros de campo cristalino, determinados a partir de modelo de cargas puntuales.

Estos cálculos los hemos realizado para todos los compuestos de la serie. A continuación detallamos los resultados obtenidos en los compuestos NdPt, grupo espacial Cmc₂v J=9/2, y TbPt, grupo espacial Pnma y J=6.

El hamiltoniano de campo cristalino del TbPt es

$$H_c = \alpha_J (V_{200}^{00} + V_{202}^{22} + \bar{V}_{202}^{2-2}) + \beta_J (V_{400}^{00} + V_{402}^{22} + \bar{V}_{402}^{2-2} + V_{404}^{44} + \bar{V}_{404}^{4-4}) + \gamma_J (V_{600}^{00} + V_{602}^{22} + \bar{V}_{602}^{2-2} + V_{604}^{44} + \bar{V}_{604}^{4-4} + V_{606}^{66} + \bar{V}_{606}^{6-6}) \quad (5.6)$$

mientras que para NdPt con simetría puntual mas, unicamente consta de nueve términos

$$H_c = \alpha_J (V_{200}^{00} + V_{202}^{22}) + \beta_J (V_{400}^{00} + V_{402}^{22} + V_{404}^{44}) + \gamma_J (V_{600}^{00} + V_{602}^{22} + V_{604}^{44} + V_{606}^{66}) \quad (5.7)$$

Los parámetros de campo cristalino V_n^m se calculan suponiendo una carga 3⁺ en los iones de TR y una carga nula en el platino. Para tener en cuenta el

apantallamiento que ejercen los electrones $5s^2$ y $6p^1$ los términos de orden dos se multiplican por un coeficiente de apantallamiento usualmente 0.5. Los valores medios del radio de la capa 4f, necesarios también en la determinación de los V_n^m , son los calculados por Freeman y Watson⁽⁹³⁾ $\langle r^2 \rangle = 1.001 \text{ (ua)}^2$, $\langle r^4 \rangle = 2.401 \text{ (ua)}^4$ y $\langle r^6 \rangle = 12.396 \text{ (ua)}^6$. Los parámetros de malla utilizados, así como las posiciones atómicas, obtenidas de los diagramas de difracción de neutrones, son los presentados en la tabla 5.1. El cálculo ha sido efectuado para todos los iones situados en una esfera de radio 40 \AA centrada en el ión de referencia, lo que nos incluye un total de 5704 iones en el caso del NdPt y 6138 en el caso de TbPt.

Los coeficientes del hamiltoniano (5.5) $B_n^m = \theta_n V_n^m$ así como los diferentes niveles con sus valores y vectores propios, para el NdPt y TbPt se encuentran en las tablas 5.4 y 5.5 respectivamente. Con este esquema sólo nos resta calcular $\rho_m(T)$.

Las $\rho_m(T)$ calculadas deben ser comparadas con las experimentales para temperaturas superiores a T_c . Esta comparación es presentada en la figura 5.11 para el NdPt ($T_c = 22.5 \text{ K}$) y en la figura 5.12 para TbPt ($T_c = 58.7 \text{ K}$).

En ambos casos el acuerdo que se obtiene para los ΔE calculados ($\Delta E(\text{NdPt}) = 60 \text{ K}$, $\Delta E(\text{TbPt}) = 320 \text{ K}$) no es excelente. En concreto las curvas calculadas tienden a la saturación más rápidamente que las experimentales. Sin embargo, es importante señalar que se obtiene un acuerdo significativo si multiplicamos el hamiltoniano de CC por un coeficiente, de forma que la separación total entre niveles aumente. En particular para el NdPt esto se consigue con un coeficiente de 4, es decir $\Delta E = 240 \text{ K}$, mientras que para el TbPt dicho coeficiente es sólo de 1.4 y $\Delta E = 448 \text{ K}$.

	E	$J_2 \rangle \rangle$	$ 9/2 \rangle \rangle$	$ 7/2 \rangle \rangle$	$ 5/2 \rangle \rangle$	$ 3/2 \rangle \rangle$	$ 1/2 \rangle \rangle$	$ -1/2 \rangle \rangle$	$ -3/2 \rangle \rangle$	$ -5/2 \rangle \rangle$	$ -7/2 \rangle \rangle$	$ -9/2 \rangle \rangle$
$B_2^0(K)$	-0.309	$ E1 \rangle \rangle$.309	.0	-.625	.0	.220	.0	-.537	.0	.421	.0
$B_2^2(K)$	-.940	$ E2 \rangle \rangle$.0	.421	.0	-.537	.0	.220	.0	-.625	.0	.309
$B_4^0(K)$	$-.403 \times 10^{-2}$											
$B_4^2(K)$	$-.495 \times 10^{-1}$	$ D1 \rangle \rangle$.0	.541	.0	-.495	.0	-.171	.0	.544	.0	-.535
$B_4^4(K)$	$.231 \times 10^{-1}$	$ D2 \rangle \rangle$.355	.0	-.544	.0	.171	.0	.495	.0	-.541	.0
$B_6^0(K)$	$.271 \times 10^{-4}$											
$B_6^2(K)$	$.367 \times 10^{-3}$											
$B_6^4(K)$	$-.181 \times 10^{-3}$	$ C1 \rangle \rangle$.0	.249	.0	.267	.0	.902	.0	.192	.0	-.127
$B_6^6(K)$	$.362 \times 10^{-3}$	$ C2 \rangle \rangle$.127	.0	-.192	.0	-.902	.0	-.267	.0	-.249	.0
α_J	$-.643 \times 10^{-2}$											
β_J	-2.911×10^{-4}	$ B1 \rangle \rangle$.372	.0	.021	.0	-.325	.0	.580	.0	.657	.0
γ_J	-37.988×10^{-6}	$ B2 \rangle \rangle$.0	.657	.0	.580	.0	-.305	.0	.021	.0	.372
		$ A1 \rangle \rangle$.779	.031	.508	.040	.124	-.021	-.239	-.085	-.189	-.130
		$ A2 \rangle \rangle$.130	-.189	.085	-.239	.021	.124	-.040	.508	-.031	.779

TABLA 5.4

Parámetros, niveles y vectores propios de campo cristalino para el NdPt.

	E	Jz:												
		6	5	4	3	2	1	0	-1	-2	-3	-4	-5	-6
$B_2^0(K)$	330 K	.033	0	.200	0	.494	0	.655	0	.494	0	.200	0	.033
$B_2^2(K)$		0	.095	0	.343	0	.611	0	.611	0	.343	0	.095	0
$B_2^{-2}(K)$		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$B_4^0(K)$														
$B_4^2(K)$														
$B_4^{-2}(K)$														
$B_4^4(K)$	225 K	.131	0	.455	0	.525	0	.014	0	.525	0	.455	0	.131
$B_4^{-4}(K)$		0	.284	0	.562	0	.321	0	.321	0	.562	0	.284	0
$B_6^0(K)$														
$B_6^2(K)$														
$B_6^{-2}(K)$														
$B_6^4(K)$	156 K	.343	0	.540	0	.039	0	.421	0	.039	0	.540	0	.343
$B_6^{-4}(K)$	154 K	0	.512	0	.387	0	.297	0	.297	0	.387	0	.512	0
$B_6^6(K)$														
$B_6^{-6}(K)$														
α_J	82 K	.605	0	.251	0	.147	0	.031	0	.147	0	.251	0	.605
β_J	50 K	0	.478	0	.482	0	.196	0	.196	0	.482	0	.478	0
γ_J	48 K	.373	0	.497	0	.337	0	.010	0	.337	0	.497	0	.373
	0 K	0	.221	0	.414	0	.529	0	.529	0	.414	0	.221	0
		.123	0	.323	0	.483	0	.543	0	.483	0	.323	0	.123

TABLA 5.5

Parámetros, niveles y vectores propios de campo cristalino para el TbPt.

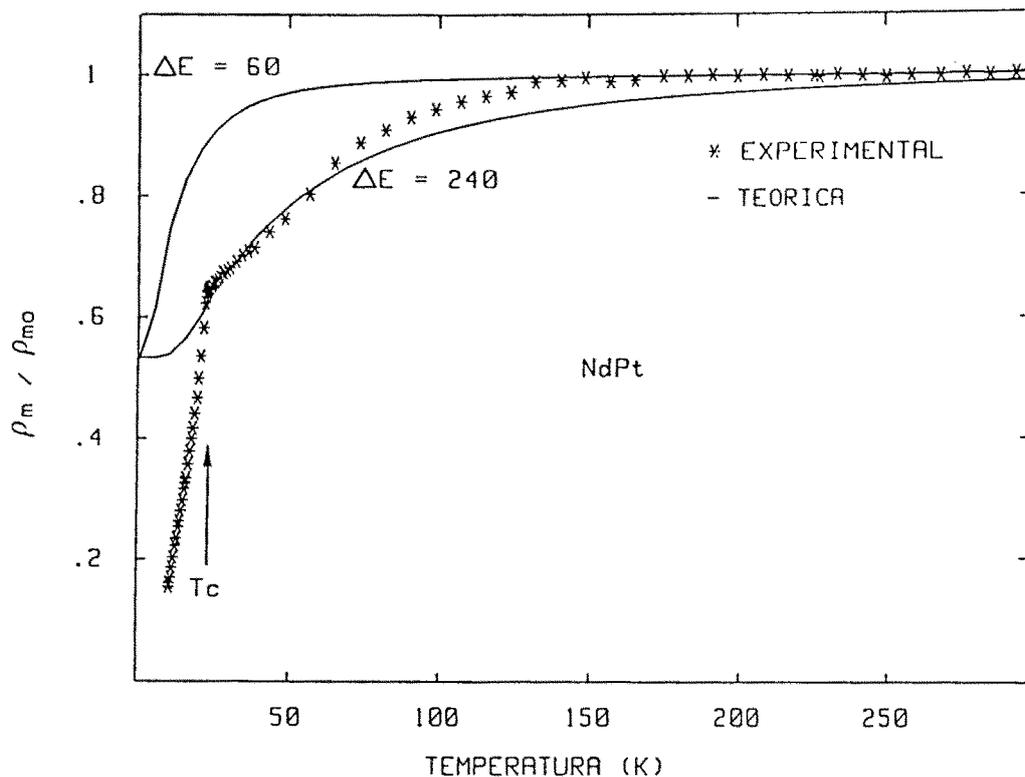


FIGURA 5.11

Comparación entre las resistividades magnéticas calculadas y experimentales para el NdPt.

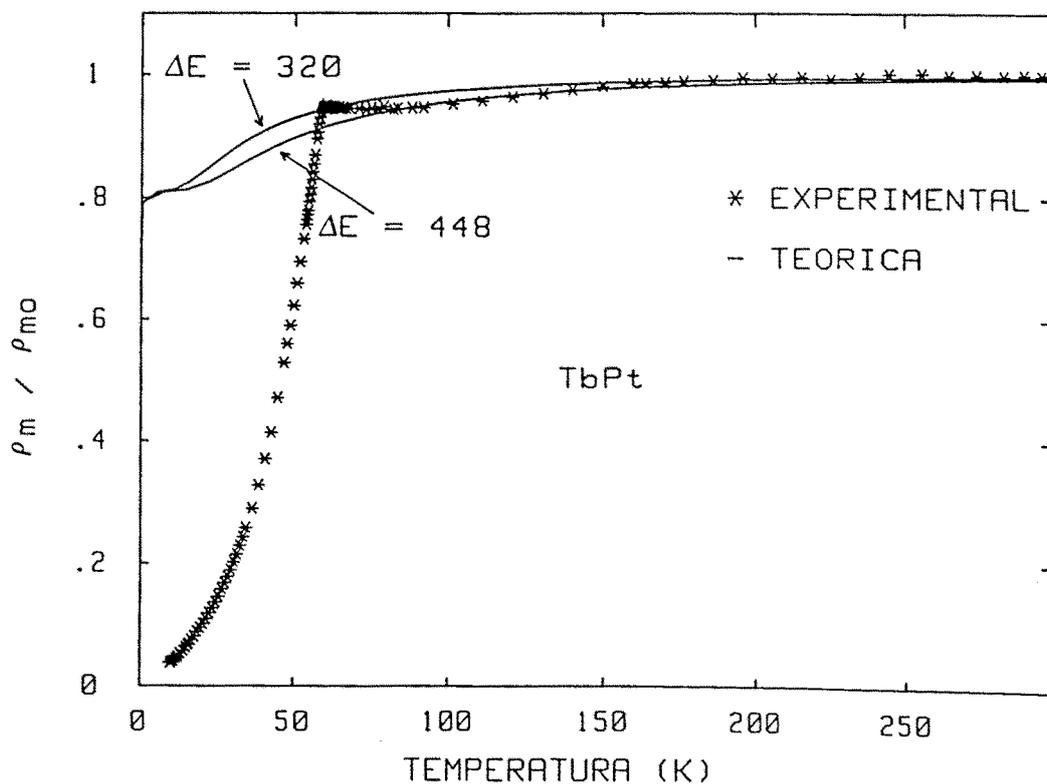


FIGURA 5.12

Comparación entre las resistividades magnéticas calculadas y experimentales para el TbPt.

Esto nos indica que el modelo de cargas puntuales utilizado para el cálculo de coeficientes de campo cristalino, minusvalora la acción del campo cristalino conduciendo a ΔE menores que los reales. Este método nos dará buena información cualitativa para explicar las direcciones de los momentos de TR^(81,82), puesto que sólo se tiene en cuenta el estado fundamental, pero no es suficientemente preciso a la hora de explicar cuantitativamente efectos de tipo térmico, donde todos los niveles están implicados. No obstante como se puede observar en las figuras 5.11 y 5.12, el tipo de variación calculada da cuenta de forma cualitativa de los efectos del campo cristalino sobre la resistividad.

El mismo tipo de estudio realizado para el resto de los compuestos presenta características similares.

Por último señalemos que a partir de nuestras medidas experimentales se observa que los efectos de campo cristalino son más importantes en los compuestos tipo FeB que en los compuestos tipo CrB, ya que estos últimos alcanzan el valor ρ_{m0} a temperaturas más bajas. Este mismo hecho se pone de manifiesto mediante los cálculos realizados.

5.2.4.- Efectos de orden a corta distancia

Otro efecto interesante que se observa en los ρ_m de todos los compuestos, y de forma especial en el GdPt al no sentir los efectos del CC, es un pequeño pico de las ρ_m entorno a T_c . En el resto de los compuestos este "pico" está un poco enmascarado por la disminución en la ρ_m que

produce el CC. No obstante, puede ser bien apreciado en el NdPt y mejor aún en el TbPt en las figuras 5.11 y 5.12.

Este aumento de la resistividad en torno a T_c es debido, tal como hemos visto en la sección 2.5, a la existencia de un cierto orden a corta distancia. Es notable la similitud entre las curvas de la figura 2.3 y la resistividad magnética del GdPt, fig. 5.10. Con el modelo que analiza estos efectos, desarrollado por De Gennes y Friedel⁽²⁴⁾, se presenta una curva genérica de $\rho_m(T_c)/\rho_{m0}$ en función de $K_F d$ (fig. 2.4), con K_F el vector de Fermi y $d = \Omega^{1/3}$, siendo Ω el volumen que corresponde a la fórmula unidad. Esta curva ha sido calculada dentro de la aproximación de campo molecular y suponiendo un espín clásico ($S \rightarrow \infty$). Aún siendo conscientes de las limitaciones que este modelo presenta, se puede intentar interpretar nuestro efecto experimental comparando los valores de $\rho_m(T_c)/\rho_{m0}$ que predice con los experimentales.

Así dentro del modelo de electrones libres se obtiene un valor de $K_F d = (3\pi^2 Z)^{1/3} = 4.46$, Z se ha tomado igual a 3 suponiendo que el Pt, al igual que el Ni en compuestos similares⁽⁸⁵⁾, no aporta electrones a la banda de conducción. $K_F d = 4.46$ correspondería en la fig 2.4 a un valor de $\rho_m(T_c)/\rho_{m0} = 1.07$. Si calculamos dicho valor a partir de nuestros resultados experimentales (fig. 5.10) se obtiene $\rho_m(T_c)/\rho_{m0} = 1.06$, lo que nos viene a confirmar el origen de este incremento en la resistividad magnética. Siguiendo con la discusión de Friedel, al ser $K_F d > \pi$ el efecto de las correlaciones es muy débil y la curva de resistividad sólo estará perturbada en torno a T_c , como así ocurre.

Entrando en un terreno mas especulativo se podría llevar a cabo una estimación de K_F a partir del valor de $\rho_m(T_c)/\rho_{m0}$ experimental. En efecto

1.06 corresponde a valores de $K_F d$ de 4.79 o 4.09 sobre la curva de la figura 2.4. Teniendo en cuenta que $d = (44.57)^{1/3} = 3.55 \text{ \AA}$, obtendremos $K_F = 1.35 \text{ \AA}^{-1}$ o $K_F = 1.15 \text{ \AA}^{-1}$ respectivamente, en lugar del valor teórico $K_F = (3\pi^2 Z/\Omega)^{1/3} = 1.26 \text{ \AA}^{-1}$.

Estos valores de K_F son del orden de los propuestos para otros compuestos intermetálicos como $\text{Gd}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_2$ ⁽⁹⁴⁾. No obstante estos valores de K_F son unicamente indicativos, ya que el modelo de electrones libres aplicado a las tierras raras es bastante cuestionable, como se pondrá de manifiesto en la sección siguiente.

5.2.5.- Análisis a partir de la ley de De Gennes

Las interacciones de canje responsables del orden magnético en los compuestos metálicos de tierras raras son del tipo RKKY, como ya hemos señalado. El desarrollo teórico de estas interacciones^(95,96,97) es bien conocido, generalmente se parte de un hamiltoniano

$$H_n = -2 G(g_J - 1) \delta(r - R_n) s(r) J_n \quad (5.8)$$

que nos traduce la interacción (supuesta puntual) entre un electrón de conducción situado en r y el momento J_n de un átomo de tierra rara situado en R_n . G es una cantidad que tendrá dimensiones de energía por volumen, al reflejar $s(r)$ una densidad de espín.

La polarización de la banda de conducción permite obtener un hamiltoniano efectivo entre momentos localizados que se escribe⁽²⁵⁾

$$H_{ij} = \left[9\pi Z^2 G^2 (g-1)^2 / (E_F \Omega^2) \right] F(2K_F R_{ij}) J_i J_j \quad (5.9)$$

donde

$$F(x) = (x \cos x - \text{sen}x) / x^4 \quad (5.10)$$

es la función oscilante de Ruderman Kittel, R_{ij} es la distancia entre los átomos magnetógenos i y j ; Z es el número de electrones de conducción por átomo, E_F y K_F la energía y el vector de Fermi respectivamente y Ω el volumen ocupado por la fórmula unidad. La utilización de este hamiltoniano en la aproximación del campo molecular nos conduce a una expresión para θ_p , temperatura de Curie paramagnética, que es

$$\theta_p = - \left[3\pi Z^2 / (K_B E_F \Omega^2) \right] G^2 (g_J - 1)^2 J(J+1) \sum_{x \neq 0} F(x) \quad (5.11)$$

Del mismo modo y según indicabamos en la sección 2.5, el hamiltoniano (2.19), suponiendo las interacciones indirectas e interacción puntual, nos permite obtener un valor para ρ_{mo} (resistividad de espines desordenados) que es

$$\rho_{mo} = \left[3 \pi N m^* / (2 \hbar e^2 E_F) \right] G^2 (g-1)^2 J(J+1) \quad (5.12)$$

Hemos de señalar que estas expresiones (5.11) y (5.12), se obtienen teniendo en cuenta unicamente la existencia de interacciones de canje como responsables del ordenamiento magnético. Los efectos de campo cristalino u otros que puedan influir en los valores de θ_p y ρ_{mo} no son tenidos en cuenta.

Notemos que tanto θ_p como ρ_{mo} son proporcionales al factor de De Gennes $(g_J - 1)^2 J(J+1)$ y por lo tanto es posible una evaluación de m^* y de G a partir de los valores experimentales de dichos parámetros, siempre y cuando se observe que la ley de De Gennes se cumple para una serie determinada. Este era el caso de las tierras raras metálicas, analizado por Rocher⁽⁹⁸⁾ y Dekker⁽²⁵⁾ obteniendo valores de, por ejemplo, $m^* = 2.6 m$ y $G = 3.1 \text{ ev} \times \text{Å}^3$ para el gadolinio metálico .

En nuestro caso, hemos presentado en la figura 5.13 los valores de θ_p y de ρ_{mo} de los diferentes compuestos RPt en función del factor de De Gennes. Se observa claramente un comportamiento lineal, tanto para θ_p como para ρ_{mo} , lo que nos va a permitir la determinación de m^* y G según este modelo.

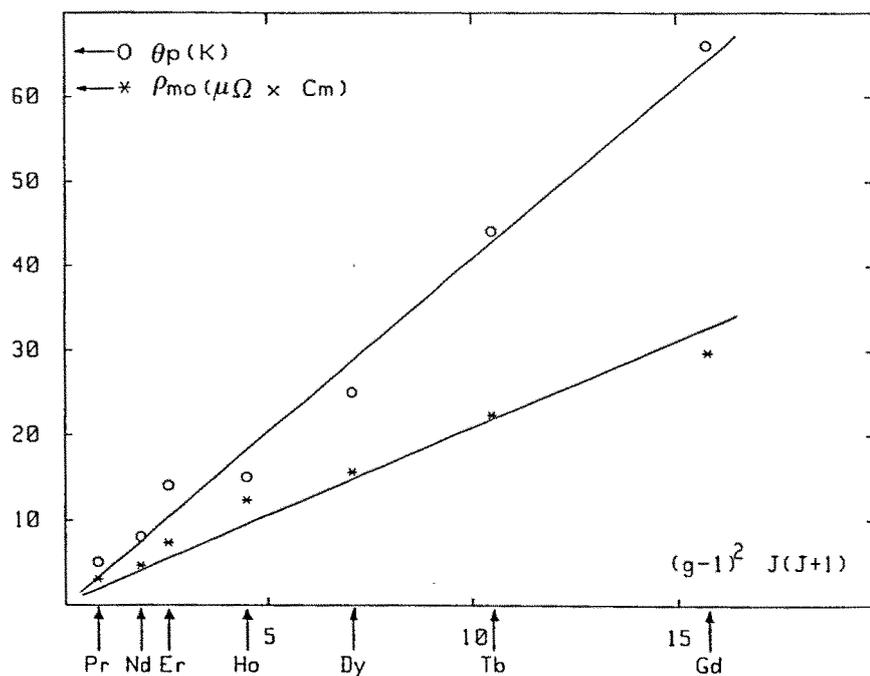


FIGURA 5.13

Resistividad de desorden deespín ρ_{mo} y temperatura de Curie paramagnética θ_p en función del factor de De Gennes para los compuestos RPt.

Combinando (5.11) y (5.12) se obtiene

$$(m^*/m) = \left[-4.305 Z^2 \sum_{x \neq 0} F(x)/\Omega \right] (\rho_{m0}/\theta_p) \quad (5.13)$$

y

$$G = 1.1976(m/m^*)Z^{1/3} \Omega^{1/6} \rho_{m0} \left[(g_J - 1)^2 J(J+1) \right]^{-1/2} \quad (5.14)$$

donde $\sum F(x)$ debe expresarse en 10^{-3} , Ω en \AA^3 , ρ_{m0} en $\mu\Omega \times \text{cm}$ y θ_p en K; lo que nos permite obtener G en $(\text{ev} \times \text{\AA}^3)$. Tomando $Z = 3$, lo que supone que son los electrones aportados por la tierra rara los que intervienen en la banda de conducción, todos los valores son conocidos excepto $\sum F(x)$.

El cálculo de $\sum F(2K_F R_{on})$ podemos realizarlo, pues conocemos las estructuras cristalinas y las posiciones atómicas determinadas por difracción de neutrones (tabla 2.1). El valor de K_F para cada compuesto se ha obtenido mediante la relación $K_F = (2\pi^2 Z/\Omega)^{1/3}$. $\Omega = (a \times b \times c)/4$, pues en la malla elemental aparece cuatro veces la fórmula unidad. En principio el sumatorio debe hacerse para todos los iones de la red. El problema que surge en este punto, originado por la débil convergencia de la función $F(x)$, es el de estimar hasta que distancia R del ión considerado debe extenderse para que este sumatorio tenga la convergencia adecuada. Por este motivo hemos calculado $\sum F(x)$ para todos los iones n con $x(n)$ menor que un cierto valor x_m que hemos ido variando entre 0 y 245, lo que equivale a variar R entre 0 y 100\AA , es decir teniendo en cuenta 21618 celdas elementales. En la figura 5.14 está representado este cálculo particularizado para el PrPt. Tal como suponíamos la convergencia es débil, aunque ya para $x = 245$ el valor de la oscilación corresponde a un error menor del 2%.

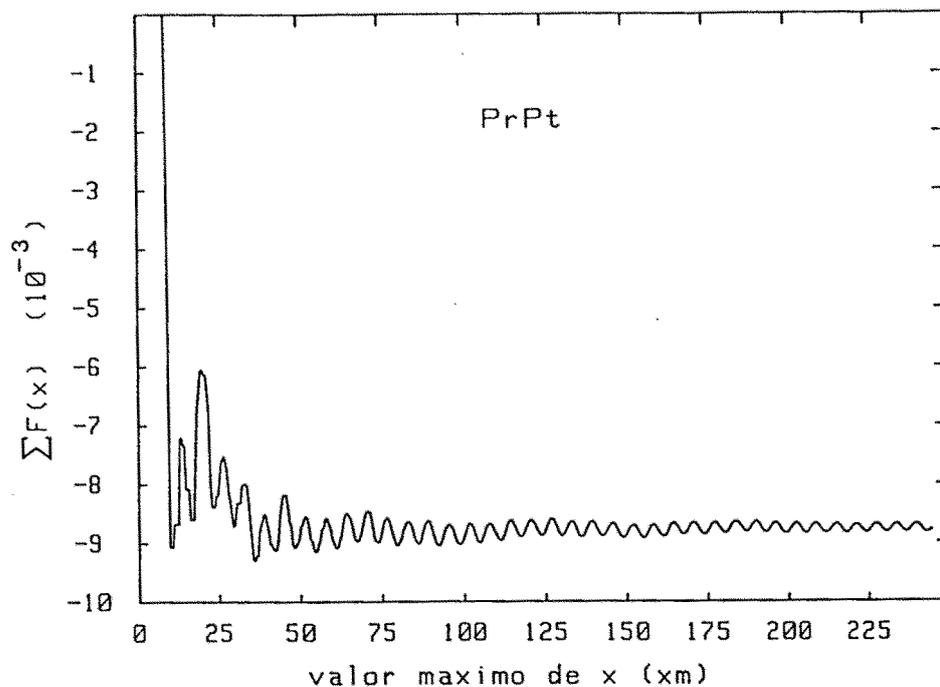


FIGURA 5.14

Valor del $\sum F(x)$ en función del valor máximo de x, x_m , que consideremos.

Para disminuir aún más este error el cálculo de $\sum F(x)$ lo hemos realizado, para todos los compuestos de la serie, considerando la contribución de todos los iones situados dentro de una esfera de radio $R = 200 \text{ \AA}$ ($x = 500$).

En la tabla 5.3, se presentan los valores de Ω , K_F , número de átomos que intervienen en el cálculo y $\sum F(x)$. Para el GdPt el $\sum F(x)$ se ha tomado como el del TbPt ya que no se ha realizado difracción de neutrones sobre este compuesto y, por lo tanto, se desconocen con precisión las posiciones atómicas.

Con estos valores hemos podido determinar m^*/m y G en toda la serie, que se presentan en la tabla 5.3, donde se comparan también con algunos de los existentes en la literatura referidos a otros compuestos de tierras

raras.

Los valores de m^* son similares a los ya conocidos en las TR metálicas, siendo entre 3 y 5 veces mayores que la masa del electrón libre. Este alto valor nos refleja un cierto carácter ligado de los electrones de conducción. El platino no contribuye con ningún electrón a la banda de conducción, al tener completa su banda 5d, como se ha observado repetidas veces con este tipo de compuestos⁽⁹⁹⁾. Por lo tanto el carácter ligado de los electrones de conducción proviene de los electrones 5d de la tierra rara. Esto significa que la aproximación de electrones libres utilizada en nuestro modelo, debe ser considerada como una primera aproximación al problema en ausencia de otro modelo mas realista.

La determinación de la estructura de bandas en estos compuestos se hace necesaria para un tratamiento mas riguroso del problema.

Los valores de G son bastantes constantes en la serie, su valor es inferior al encontrado en las tierras raras metálicas⁽²⁵⁾ y muy similar al de los compuestos RNi ⁽¹⁰⁰⁾. Esto es lógico si tenemos en cuenta que nuestras temperaturas de orden son similares a las de las RNi y bastante inferiores a las de las tierras raras metálicas. En estas últimas la distancia interatómica es menor, y por tanto la interacción de canje debe ser de mayor magnitud que en las otras dos series.

Por último hay que señalar que tanto los valores de m^*/m como de G , no varían de modo uniforme a lo largo de la serie, como consecuencia de que θ_p y ρ_{mO} presentan algunas desviaciones de la ley de De Gennes, lo cual a su vez es lógico, ya que tal como hemos venido señalando, la interacción de canje no es el único mecanismo que influye en los valores de dichos

parámetros. En concreto la influencia del campo cristalino no es despreciable.

5.3.- DISCUSION FINAL Y CONCLUSIONES

Los compuestos RPt se han revelado como un sistema ideal para el estudio de los diferentes contribuciones a la resistividad. Las resistividades fonónicas del LaPt no magnético y del GdPt sin efectos de CC, se ajustan perfectamente a la ecuación de Gruneisen-Bloch, lo que nos ha permitido determinar las "temperaturas de Debye" en los dos tipos de estructura: $\theta_R = 153$ K en los CrB y $\theta_R = 140$ K en los FeB.

En cuanto a la resistividad magnética nos hemos centrado en su estudio a temperaturas superiores a la de orden. Así las resistividades magnéticas de saturación ρ_{mo} (al igual que las θ_p) siguen la ley de De Gennes, lo que nos ha permitido calcular los valores de m^*/m y G. De este análisis se deduce la permanencia de un cierto carácter d en los electrones de conducción, lo que nos hace mirar con cierta reserva la aproximación de electrones libres aplicada a este tipo de compuestos. Los valores de la constante de canje encontrado por nosotros son coherentes con los anteriormente conocidos en otras series de compuestos de tierras raras.

Excepto para el GdPt, la dependencia con la temperatura de la resistividad magnética por encima de T_c es debida principalmente a efectos del CC. Estos efectos observados son mas importantes que la estimación que de ellos puede hacerse mediante un cálculo con el modelo de cargas puntuales. No obstante, puede asegurarse que la separación total de campo cristalino es mayor en los compuestos FeB que en los CrB, ya que en estos

últimos se consigue a temperaturas mas bajas el valor de la resistividad de saturación (ρ_{mo}), tanto en las medidas experimentales como en los cálculos realizados.

Así mismo, hemos podido precisar el origen de la anomalía que aparece entorno a T_c , especialmente en el GdPt, siendo atribuída a efectos de orden a corta distancia. Este efecto desaparece rapidamente al aumentar la temperatura por encima de T_c .

Los estudios magnéticos previos sobre los compuestos de esta serie, interpretaban sus estructuras magnéticas en base a la competición entre las interacciones de canje tipo RKKY y la acción del campo cristalino que origina la anisotropía magnetocristalina. Esto es coherente con todo nuestro análisis de resistividad, en el cual se han puesto de manifiesto la importancia de ambos efectos y su interrelación.

CAPITULO 6

COMPUESTOS RNi_2Si_2 con R = La, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er y Tm

Al igual que se ha venido haciendo con los compuestos binarios a base de tierras raras, actualmente los compuestos ternarios están también siendo estudiados sistemáticamente. De entre ellos, los $RM_2M'_2$ (M = metales 3d, 4d, 5d y $M' = Si$ o Ge) son objeto de gran interés desde hace unos pocos años⁽¹⁰¹⁾. Esto está motivado por el gran número de compuestos que tienen esta estequiometría 1-2-2⁽¹⁰²⁾, la gran mayoría de los cuales poseen una sencilla estructura tetragonal⁽¹⁰³⁾; también por las interesantes propiedades encontradas en algunos de ellos, como el $CeCu_2Si_2$ ⁽¹⁰⁴⁾, uno de los ya clásicos compuestos fermión pesado, "heavy fermion compound".

6.1.- ANTECEDENTES

6.1.1.- Cristalografía

Los compuestos RNi_2Si_2 cristalizan^(105,106) en la estructura tetragonal centrada en el cuerpo tipo $ThCr_2Si_2$ ⁽¹⁰³⁾, grupo espacial $I(4/m)mm$ (D_{4h}). La celda unidad contiene dos átomos de tierras raras, cuatro de níquel y cuatro de silicio, ocupando los sitios cristalinos

R 2a) en posiciones (0,0,0) y (1/2,1/2,1/2)

Ni 4d) en posiciones (0,1/2,1/4); (1/2,0,1/4); (1/2,0,3/4); (0,1/2,3/4)

Si 4e) en posiciones $(0,0,2)$; $(0,0,z)$; $(1/2,1/2,1/2+z)$; $(1/2,1/2,1/2-z)$

La estructura presentada en la figura 6.1, se puede describir como una superposición de planos perpendiculares al eje z con una secuencia R-Si-Ni-Si-R, colocados a un altura $0, (1/2)-z, 1/4, z, 1/2$ respectivamente. En la tabla 6.1 presentamos los parámetros de malla que aparecen en la bibliografía, así como los obtenidos recientemente por difracción de neutrones.

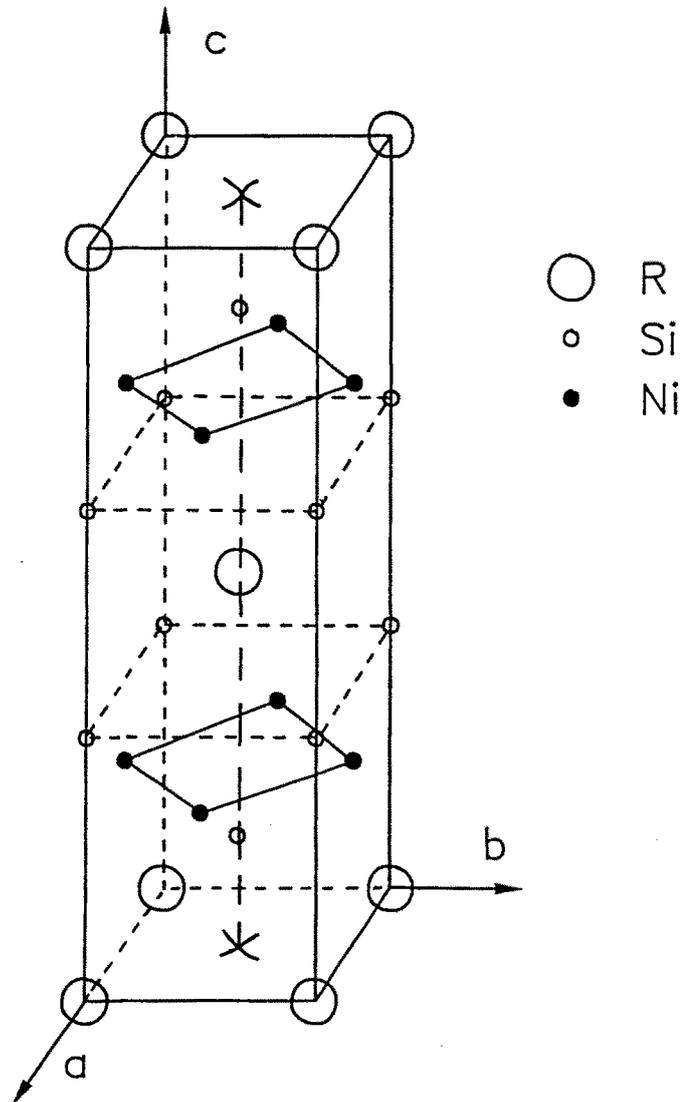


FIGURA 6.1

Estructura cristalina de los compuestos
 RNi_2Si_2

compuesto	a(Å)	c(Å)	c/a	v (Å ³)	
LaNi ₂ Si ₂	4.103	9.698	2.363	163.27	
CeNi ₂ Si ₂	4.027	9.557	2.374	154.99	
PrNi ₂ Si ₂	4.043	9.619	2.379	157.23	
	4.047	9.621	2.377	157.57	*
NdNi ₂ Si ₂	4.022	9.598	2.386	155.26	
	4.019	9.577	2.383	154.69	*
SmNi ₂ Si ₂	3.997	9.577	2.396	154.99	
EuNi ₂ Si ₂	4.143	9.625	2.323	165.20	
GdNi ₂ Si ₂	3.977	9.557	2.403	151.15	
TbNi ₂ Si ₂	3.952	9.542	2.415	149.03	
	3.951	9.541	2.415	148.94	*
DyNi ₂ Si ₂	3.938	9.532	2.421	147.82	
HoNi ₂ Si ₂	3.938	9.527	2.419	147.74	
	3.927	9.506	2.421	146.60	*
ErNi ₂ Si ₂	3.924	9.532	2.429	146.77	
	3.907	9.477	2.426	144.66	*
TmNi ₂ Si ₂	3.914	9.516	2.431	145.78	
	3.921	9.520	2.428	146.36	*
YbNi ₂ Si ₂	3.900	9.513	2.439	144.78	
LuNi ₂ Si ₂	3.905	9.495	2.431	144.79	

TABLA 6.1

Parámetros de malla de los compuestos RNi₂Si₂, Ref. 105, comparados con los obtenidos recientemente por difracción de neutrones (*).

6.1.2.- Propiedades magnéticas

Después de algunos estudios particularizados a ciertas propiedades de algunos compuestos concretos de esta serie, por ejemplo, CeNi_2Si_2 ^(107,108) (valencia intermedia) o GdNi_2Si_2 ⁽¹⁰⁹⁾ (datos de Mossbauer), el primer estudio sistemático respecto a las propiedades magnéticas de esta serie es el realizado por YaKinthos y Ikonomou⁽¹¹⁰⁾ en 1980 referente a las tierras raras pesadas. En este estudio, realizado solamente hasta 4.2 K, se pone de manifiesto el comportamiento antiferromagnético para los compuestos con Gd, Tb, y Dy, señalando como T_N , (temperatura de Neel) 15.5 K, 14 K y 7 K respectivamente. Los compuestos con Ho, Er y Tm son aún paramagnéticos a 4.2 K.

En 1983 Nguyen y col⁽¹¹¹⁾ presentan la estructura magnética del TbNi_2Si_2 a 4.2 K. Dicha estructura es antiferromagnética colineal con un vector de propagación $Q = (1/2, 1/2, 0)$, señalando una temperatura de orden de 10 K, en discrepancia con la encontrada por Yakinthos. Los momentos magnéticos del Tb son de $8.8 \mu_B$ paralelos al eje c. Los átomos de Ni no poseen momento magnético, como también fue señalado por Latka y col⁽¹⁰⁹⁾ mediante estudios de efecto Mossbauer en GdNi_2Si_2 .

6.2.- MEDIDAS DE RESISTIVIDAD

Las muestras utilizadas han sido preparadas para las medidas de resistividad mediante los procedimientos descritos en los apartados 1.1.1 y 1.1.2. La pureza de los elementos constituyentes fue del 99.9% en las TR, 99.99% para el Ni y 99.999% para el Si. La buena cristalización de estas muestras ha sido controlada mediante análisis de RX, que muestran la

existencia de una única fase.

6.2.1.- Resultados experimentales

En esta serie de compuestos es necesario, debido a las bajas temperaturas de orden que presentan, realizar las medidas de resistividad hasta muy bajas temperaturas (1.3 K). En nuestro laboratorio de Física del Estado Sólido de Santander se han realizado estas medidas entre 11 K y 300 K, mientras que con un dispositivo similar en el laboratorio Louis Neel de Grenoble las hemos realizado entre 1.3 K y 40 K. Las muy bajas temperaturas se obtienen mediante bombeo sobre el baño criogénico de helio líquido.

Las curvas de cada compuesto a bajas y muy bajas temperaturas, coinciden perfectamente en el rango común (11 K - 40 K) cuando multiplicamos una de las dos por una constante C , normalmente cercana a 1. El origen de esta constante hay que buscarlo en dos causas diferenciadas. La primera es el error que puede cometerse en la medida de las dimensiones de la muestra y distancia entre los contactos, y que afecta a la curva como una constante de proporcionalidad c_1 . Al ser el error muy pequeño, c_1 tiene un valor próximo a 1. En segundo lugar, aunque estas muestras tienen una muy buena cristalización microscópica, macroscópicamente presentan un gran número de pequeñas fisuras o grietas (Ver figura 6.2) que hacen que observemos distintas resistividades para diferentes trozos del mismo compuesto. El aumento en la resistividad producido por estas fisuras no está originado por el incremento de la resistividad residual, tal como se podría pensar en un principio. En efecto, estas fisuras al ser macroscópicas solamente influyen en el cálculo correcto de la sección de la muestra, teniendo por efecto una constante multiplicativa distinta de la



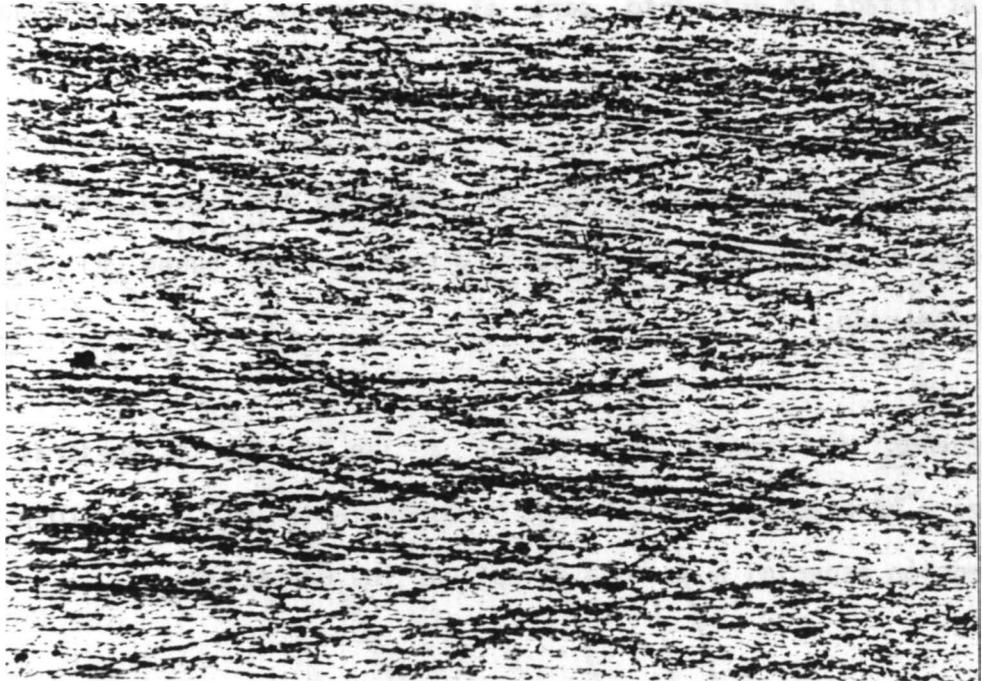
DyNi₂Si₂



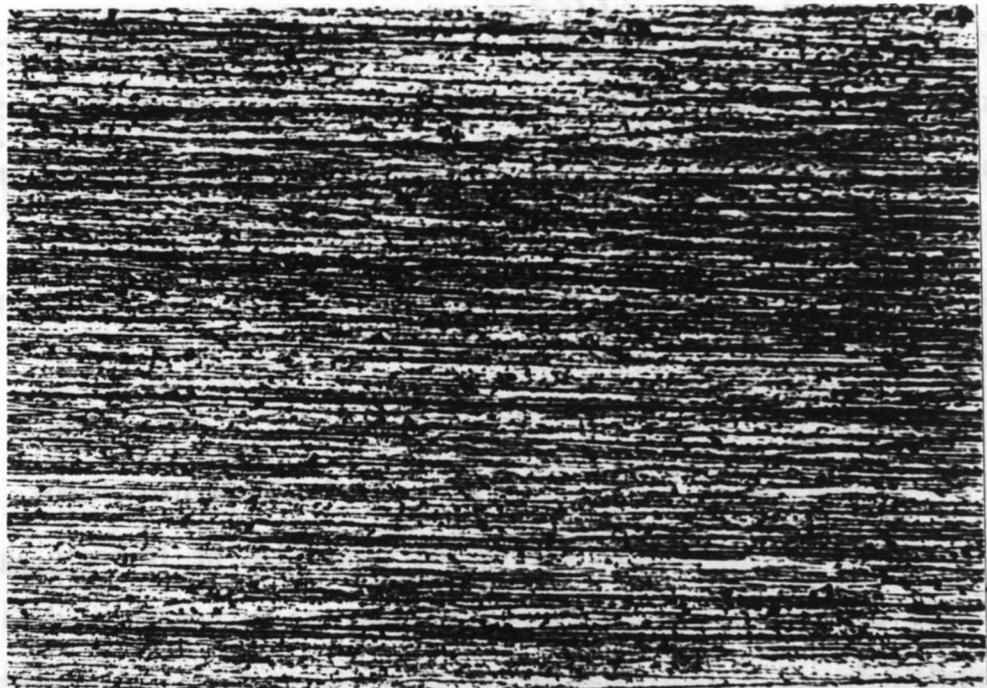
PrNi₂Si₂

FIGURA 6.2 (a)

Fotografía de la superficie de la muestra en algunos compuestos RNi₂Si₂
(100 aumentos)



DyPt



PrPt

FIGURA 6.2 (b)

Fotografía de la superficie de la muestra en algunos compuestos RPt
(100 aumentos)

(A/S) utilizada en principio para el cálculo de la resistividad, ver ecuación (3.1).

Este tipo de error puede ser reducido repitiendo las medidas con diferentes trozos del mismo compuesto y tomando como bueno el valor mas bajo encontrado.

Debemos de señalar que debido a las fisuras las muestras son mas frágiles y quebradizas, lo que hace su manipulación mas dificultosa y exige una atención especial a la hora de aplicar los contactos.

Las curvas completas, obtenidas tal como hemos indicado anteriormente, se muestran en la figura 6.3. En la figura insertada aparece una ampliación de la resistividad a bajas temperaturas.

En todos los compuestos excepto en el LaNi_2Si_2 , que no es magnético, se observan cambios de pendiente mas o menos bruscos, coincidiendo con las temperaturas de Neel. Estas temperaturas pueden ser obtenidas con precisión a partir de las curvas de $d\rho/dT$ en función de T , siguiendo el mismo procedimiento que en las RPt. En la figura 6.4 se presentan estas representaciones.

En un primer análisis de las medidas de resistividad hemos podido determinar las temperaturas de orden de los compuestos de la serie, algunas de las cuales eran aún desconocidas. Así mismo se ha puesto de manifiesto la existencia de dos transiciones en el TbNi_2Si_2 . Señalemos también el comportamiento de ErNi_2Si_2 , en el que se observa un pequeño mínimo justo por encima de la temperatura de orden, (fenómeno repetitivo en todas las muestras de este compuesto que han sido medidas).

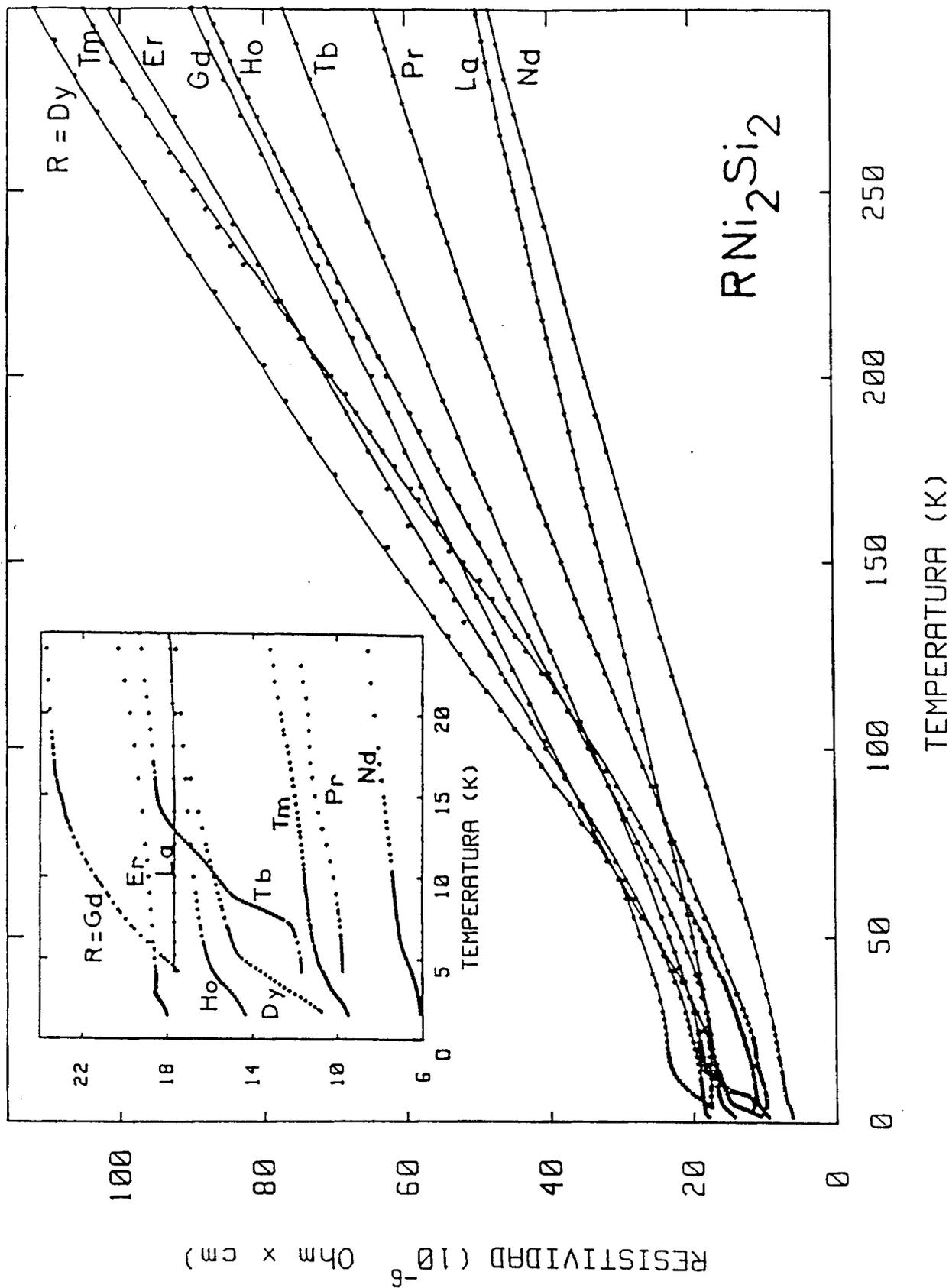


FIGURA 6.3

Variación térmica de la resistividad de los compuestos RNi_2Si_2 . En la figura insertada se muestra la conducta a bajas temperaturas

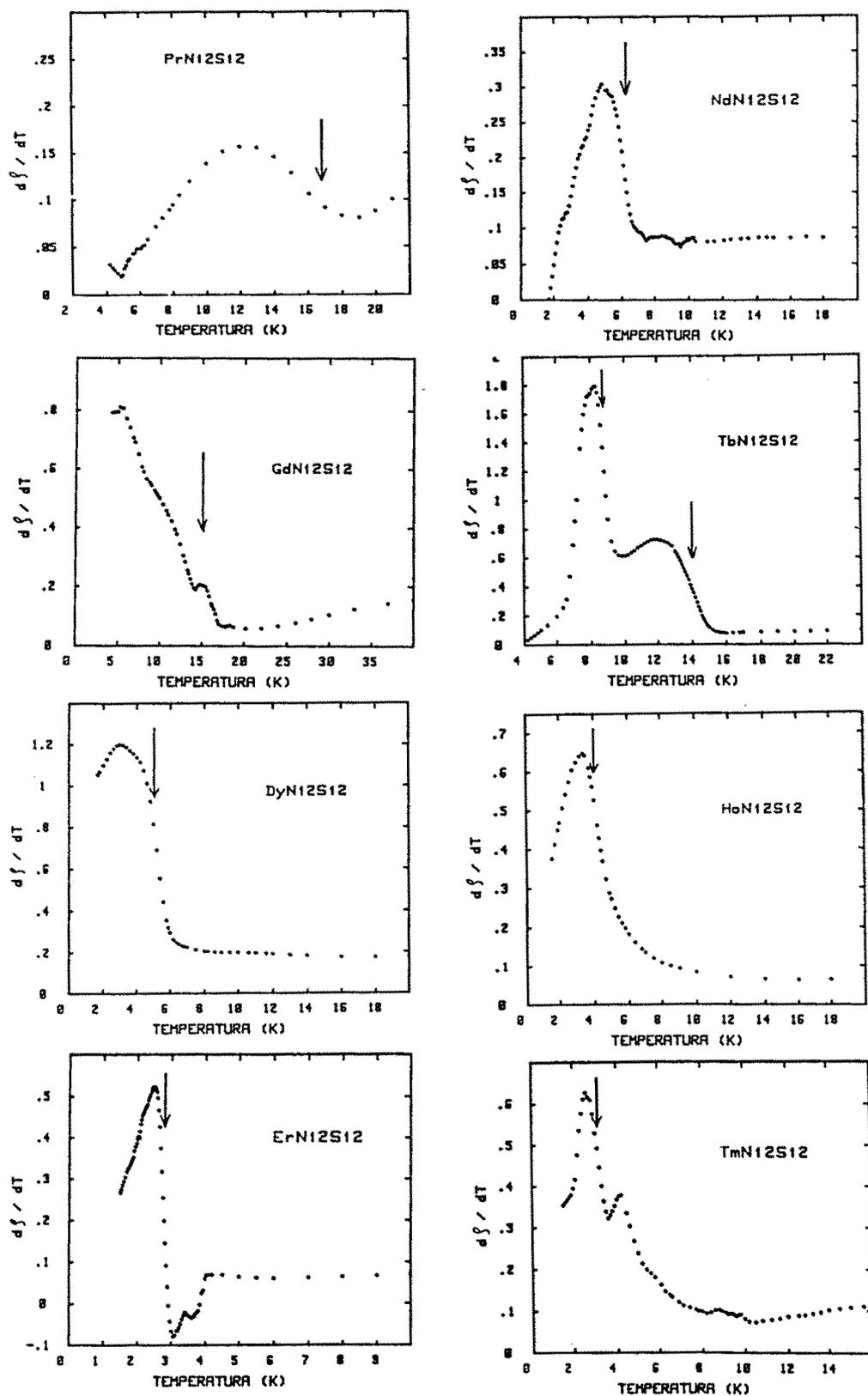


FIGURA 6.4

Derivada de la resistividad respecto a la temperatura en los compuestos RNi_2Si_2 . Las flechas señalan las temperaturas de orden.

En la Tabla 6.2 se presentan las T_N deducidas a partir de las medidas de resistividad, comparadas con las existentes en la bibliografía previa a este estudio y las obtenidas por nosotros mediante medidas de imanación. La existencia de las dos transiciones en el $TbNi_2Si_2$, que hemos observado en resistividad, explica el por qué de las diferentes temperaturas de orden propuestas por Yakinthos⁽¹¹⁰⁾ y por Nguyen⁽¹¹¹⁾.

En la misma tabla 6.2 se presentan las ρ_r estimadas de la forma usual, tal como explicamos en el capítulo precedente. Estos valores, aunque no son muy elevados, si son mayores que los encontrados en la serie RPt, tal como era de esperar debido a la existencia de las fisuras.

En la figura 6.2 se puede apreciar el diferente aspecto macroscópico de las muestras RNi_2Si_2 y RPt utilizadas.

6.2.2.- Determinación de las resistividades fonónicas y magnéticas

El $LaNi_2Si_2$ no es magnético; por lo tanto la variación de su resistividad con la temperatura será debida unicamente a la contribución fonónica, pudiendo ajustarse a una ecuación de Gruneisen-Bloch. El mejor acuerdo con un residuo $R=0.52\%$ se obtiene para una $\theta_R=219$ K. En la figura 6.5 se presenta la variación experimental comparada con la curva teórica.

El resto de los compuestos de la serie, tal como se observa en la figura 6.3, muestran una variación de la resistividad casi lineal a altas temperaturas pero con una diferencia en las pendiente bastante apreciable (ver los coeficientes α en la tabla 6.2). Estos coeficientes son todos

	$\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$	$\theta_p (K)$	$T_N (K)$ antecedentes	$T_N (K)$ imaneación	$T_N (K)$ resistividad	ρ_r ($\mu\Omega \text{ xcm}$)	$\alpha = d\rho/dT$ altas temperaturas
La Ni ₂ Si ₂			---	---		17.6	.111
PrNi ₂ Si ₂	3.67	-6	---	18	17	15.7	.162
NdNi ₂ Si ₂	3.73	-4	---	6.2	6.3	6.1	.135
GdNi ₂ Si ₂	8.05	-7	15.5*	14.5	15	16	.245
TbNi ₂ Si ₂	9.93	16	14* 20**	15 ($T_t=9$)	14 ($T_t=8.5$)	11.6	.202
DyNi ₂ Si ₂	10.74	2	7*	6	5	9.9	.319
HfNi ₂ Si ₂	10.58	2	---	4.3	4	14.1	.246
ErNi ₂ Si ₂	9.58	4		3	2.8	17.8	.301
TmNi ₂ Si ₂	7.64	6.5		2.7	3.1	9.2	.313

TABLA 6.2

Características magnéticas y de resistividad de la serie RNi₂Si₂. * de la Ref. 110. ** de la Ref. 111.

superiores al del LaNi_2Si_2 .

Según esto y siguiendo el razonamiento planteado en el apartado 5.2.2, es problemático obtener la contribución magnética en esta serie mediante la mera substracción de la resistividad del LaNi_2Si_2 . No obstante podemos suponer que los diferentes valores de α no hacen sino reflejar la existencia de grietas en las muestras, efecto que como vemos no ha podido eliminarse totalmente. Así la diferencia del valor de α respecto al del LaNi_2Si_2 puede tomarse como una estimación de la importancia de las fisuras en una determinada muestra. Este efecto será mayor en el DyNi_2Si_2 ($\alpha = 0.319$) que en el PrNi_2Si_2 ($\alpha = 0.162$), cuyo aspecto macroscópico externo se compara en la figura 6.2.

Ante la imposibilidad de una determinación mas precisa de las ρ_f ,

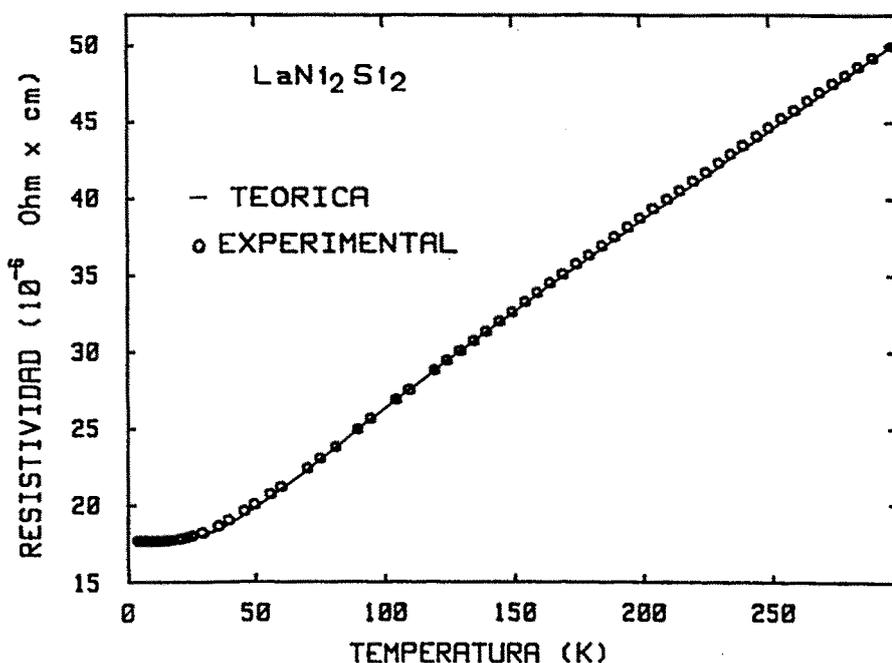


FIGURA 6.5

Comparación de las resistividades teóricas ($\theta_R = 219 \text{ K}$) y experimentales del LaNi_2Si_2

hemos calculado éstas mediante la ecuación de Gruneisen-Bloch, suponiendo la θ_R del LaNi_2Si_2 como característica de la serie y determinando los valores de K (ecuación (2.14)) a partir de la pendiente α a altas temperaturas para cada compuesto.

Las resistividades magnéticas han sido obtenidas restando a la ρ observada la ρ_r y la ρ_f como acabamos de señalar. Las ρ_m así obtenidas vendrán afectadas, principalmente a altas temperaturas, por la cierta indeterminación existente en el cálculo de las ρ_f . A bajas temperaturas $T < 25$ K, ρ_f es prácticamente constante, por lo que la variación térmica de las ρ_f será la correcta al menos cualitativamente. En la figura 6.6 se presentan las ρ_m a bajas temperaturas.

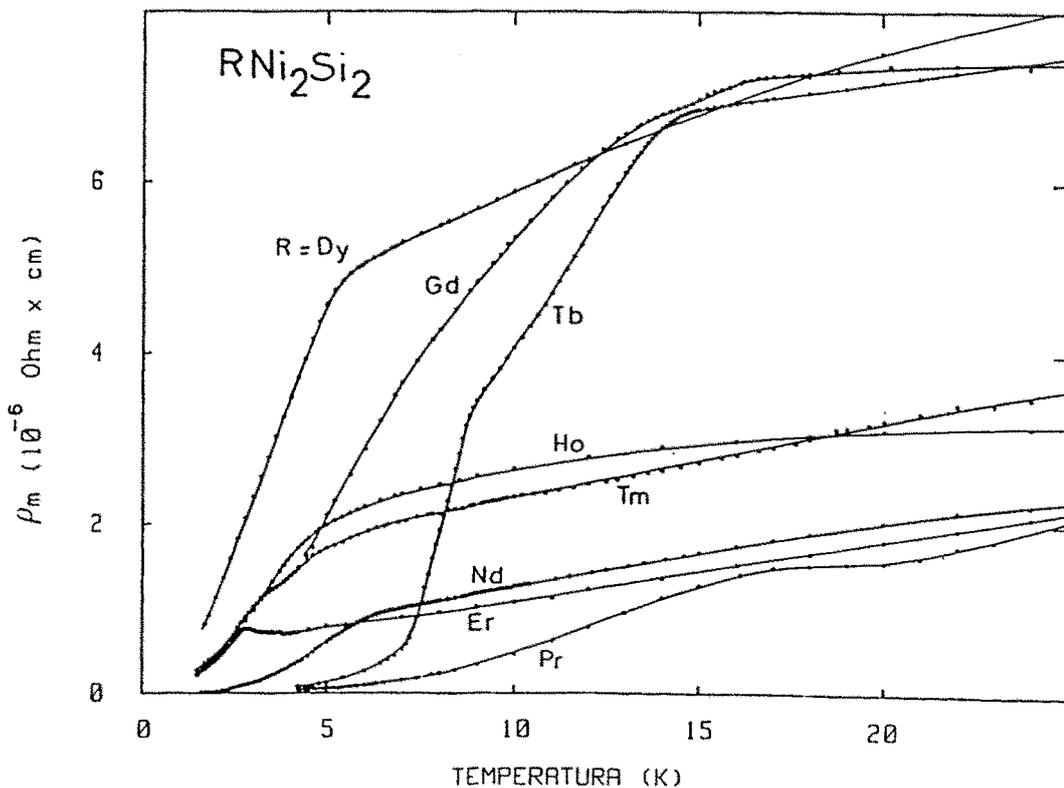


FIGURA 6.6

Resistividad magnética a bajas temperaturas en los compuestos RNi_2Si_2

El cambio de pendiente observado en TbNi_2Si_2 a 8.5 K, temperatura inferior a $T_N = 14$ K, es debido, como se demostrará en la sección siguiente, a un cambio de estructura magnética. En cuanto al mínimo observado en el ErNi_2Si_2 puede ser debido, como vimos en el capítulo anterior, a efectos de orden a corto alcance^(24,32). Curiosamente, a diferencia de lo que ocurría en las RPt, este fenómeno no se observa en ningún otro compuesto RNi_2Si_2 .

Por último, decir que la existencia de fisuras en esta serie hace que no tengamos valores absolutos de la resistividad con la suficiente precisión como para extraer información cuantitativa, tal como hicimos con los RPt, es decir no disponemos de valores fiables de ρ_{m0} . Del mismo modo, aunque se observa un incremento en ρ_m por encima de T_N , no podemos compararlo con cálculos teóricos de campo cristalino.

En base a la discusión anterior, si queremos ser rigurosos únicamente debemos limitarnos a un análisis cualitativo del comportamiento de la resistividad a bajas temperaturas. La representación que mejor responde a este tipo de análisis es ρ_m/ρ_{m0} en función de T/T_N (figura 6.7). En la sección 6.4 intentamos relacionar los diferentes comportamientos que se observan en esta figura con las estructuras magnéticas que se han encontrado para estos compuestos.

6.3.- MEDIDAS DE IMANACION Y DIFRACCION DE NEUTRONES

En esta sección vamos a exponer los resultados obtenidos en esta serie mediante medidas magnéticas y difracción de neutrones. Aunque estos resultados no constituyen por sí mismos uno de los objetos de esta memoria,

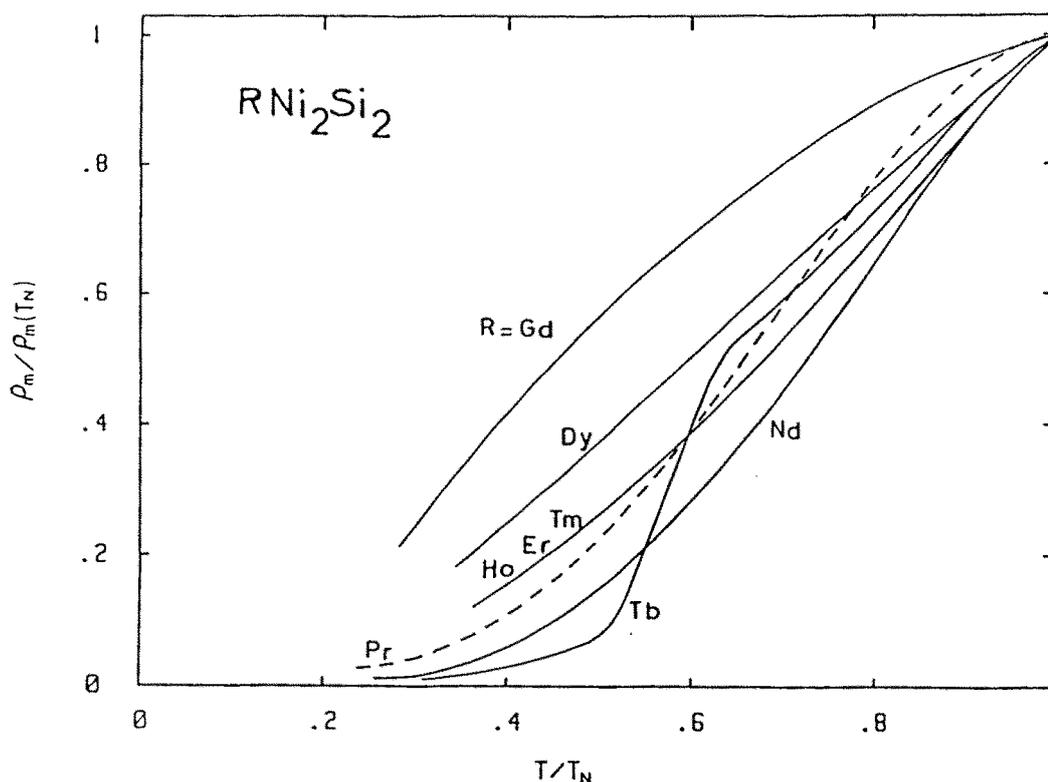


FIGURA 6.7

Resistividad magnética reducida $\rho_m / \rho_m(T_N)$ en función de T/T_N en los compuestos RNi_2Si_2

es necesario exponerlos pues, por una parte, nos van a permitir una interpretación de nuestras medidas de resistividad, y por otra, nos proporcionan una visión general del comportamiento de estos compuestos.

La obtención y análisis de estos resultados ha sido realizada por el grupo de trabajo formado por D. Gignoux, D. Schmitt, J.C. Gomez Sal, J.M. Barandiaran y J. Rodriguez Fernandez. Las medidas de imanación las hemos realizado en el laboratorio Louis Neel de Grenoble. Los diagramas de difracción de neutrones los hemos obtenido en el reactor SILOE del C.E.N. de Grenoble. Hemos realizado dos diagramas de cada compuesto (por encima y por debajo de T_N), excepto en el $TbNi_2Si_2$, en el que se realizaron varios para estudiar la transición adicional observada por resistividad. La

longitud de onda de los neutrones fue $\lambda = 2.497 \text{ \AA}$ y el rango de tiempo de contaje de 1 a 8 horas por espectro. El GdNi_2Si_2 no puede estudiarse con estas longitudes de onda debido a la gran absorción que presenta. Por ello muy recientemente (enero 1987), hemos realizado en el difractor DN4 ($\lambda = 0.5 \text{ \AA}$) del I.L.L los diagramas correspondientes a este compuesto.

Las medidas de susceptibilidad realizadas confirman el carácter antiferromagnético de todos los compuestos de la serie (excepto el LaNi_2Si_2 , no magnético). La susceptibilidad pasa por un máximo que corresponde a T_N (tabla 6.2). A altas temperaturas se observa una ley de Curie-Weiss que corresponde a valores de momentos efectivos μ_{eff} en muy buen acuerdo con los de los iones libres R^{3+} . En la figura 6.8 se presenta como ejemplo la variación térmica de la susceptibilidad para el NdNi_2Si_2 y el TbNi_2Si_2 .

Las características generales de las estructuras magnéticas de estos compuestos se presentan en la tabla 6.3. Todas son antiferromagnéticas moduladas en amplitud, excepto la del TbNi_2Si_2 por debajo de 8.5 K, que es antiferromagnética conmensurable.

Una estructura antiferromagnética modulada puede describirse de la manera siguiente. Los momentos de la malla cristalográfica están en una determinada dirección, su amplitud vendrá modulada por una senoide caracterizada por un vector de propagación Q . Q viene dado en unidades reducidas, es decir, dividido por el valor de los parámetros de malla correspondiente a su dirección. Así en el caso del $\text{PrNi}_2\text{Si}_2^{(112)}$ (figura 6.9), los momentos están en la dirección (0,0,1) y el vector $Q = (0,0,.870)$ nos indica que el periodo de la modulación es $0.870 |c|$, como puede apreciarse en dicha figura. El TbNi_2Si_2 por debajo de 8.5 K presenta

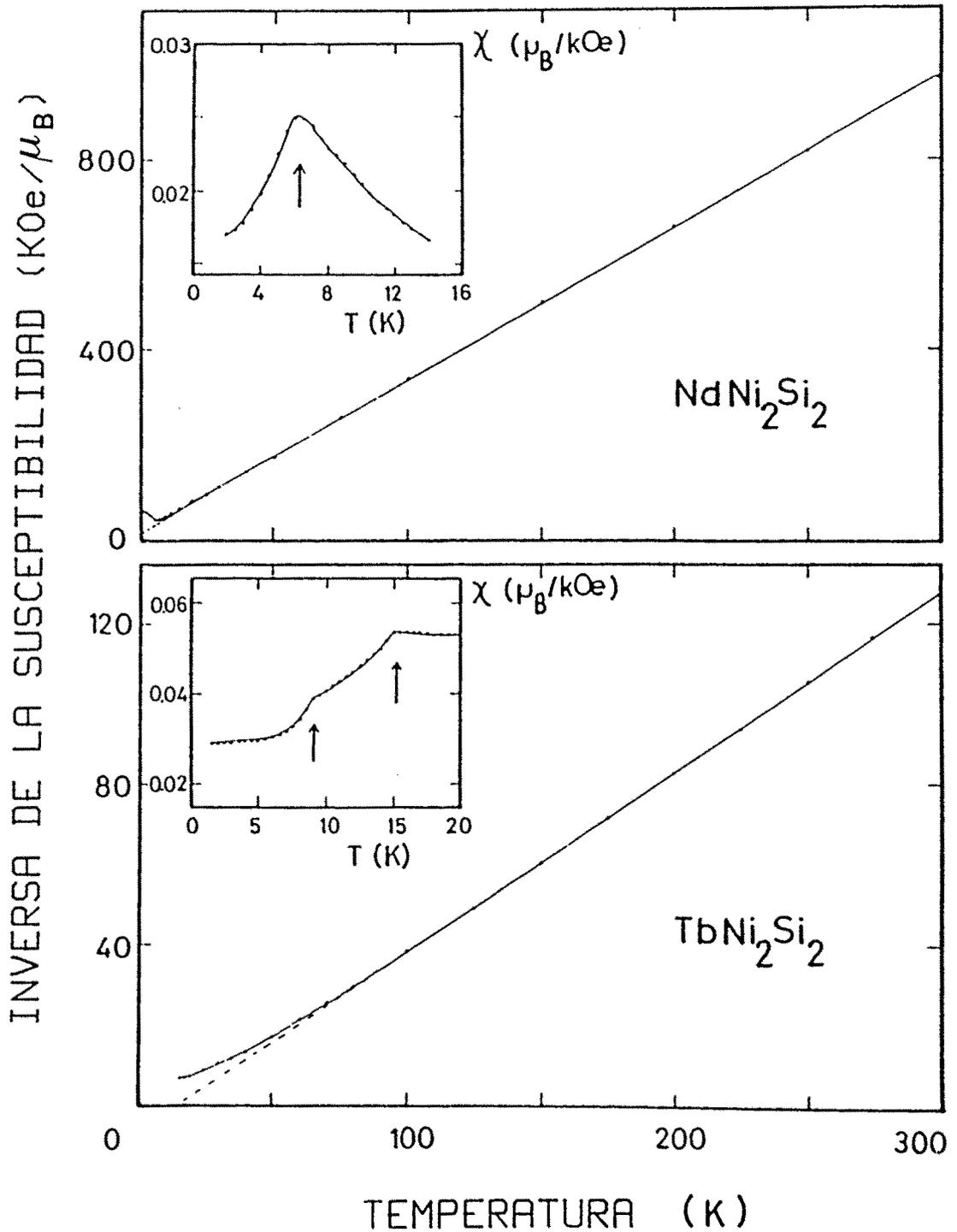


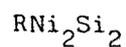
FIGURA 6.8

Inversa de la susceptibilidad en algunos compuestos RNi_2Si_2 a) NdNi_2Si_2 y b) TbNi_2Si_2 . Las figuras insertadas muestran la conducta a bajas temperaturas de las susceptibilidades.

Compuesto	tipo de estructura	dirección de los momentos	Vector de propagación Q unidades reducidas	$\mu_{\max} (\mu_B)$
Pr Ni ₂ Si ₂	A.F. modulada en amplitud	[0 0 1]	(0, 0, 0.870)	2.6
Nd Ni ₂ Si ₂	A.F. modulada en amplitud	\perp {0 0 1}	(0, 0, 0.885)	2.6
Gd Ni ₂ Si ₂	A.F. modulada en amplitud	No está en ninguna dirección cristalina	(0.799, 0, =1)	---
8.5 < T < 14 K	A.F. modulada en amplitud	[0 0 1]	(0.574, 0.426, 0)	7.5
Tb Ni ₂ Si ₂	T < 8.5 K antiferromagnética conmensurable	[0 0 1]	(½, ½, 0)	8.8
Dy Ni ₂ Si ₂	-----	----	-----	----
Ho Ni ₂ Si ₂	A.F. modulada en amplitud	[0 1 0]	(0.206, 0, 0.863)	9.6
Er Ni ₂ Si ₂	A.F. modulada en amplitud	[0 1 0]	(0.204, 0, 0.842)	6.4
Tm Ni ₂ Si ₂	A.F.	[1 $\bar{1}$ 0]	(0.068, 0.068, 0.835)	5.6

Tabla 6.3

Características de las estructuras magnéticas a los compuestos



una estructura antiferromagnética commensurable con $Q = (1/2, 1/2, 0)$, lo que equivale a que la malla magnética es 4 veces la cristalina. Esta estructura, que coincide con la propuesta por Nguyen y col.⁽¹¹¹⁾, se representa en la figura 6.10. La estructura del $GdNi_2Si_2$, que acabamos de analizar, presenta unas características acordes con la no existencia de anisotropía. En efecto, los momentos magnéticos no parecen estar ni en el plano basal ni en la dirección del eje c. El vector de propagación tiene una componente importante según una de las direcciones de la base y otra muy pequeña en la dirección c. Los diagramas obtenidos a 20 K y el diferencia 2 - 20 K, característico de la difracción magnética, se presentan en la figura 6.11 con la indexación propuesta.

Los valores de los momentos magnéticos máximos encontrados, que siempre son inferiores al valor del ión libre, muestran la reducción de los mismos por el CC. Además en estas estructuras los momentos magnéticos están situados a lo largo de diferentes direcciones, aunque siempre en concordancia con los elementos de simetría, excepto en el $GdNi_2Si_2$. Esto en principio parece estar relacionado con la influencia del campo cristalino. Sin embargo los cambios en las direcciones de fácil imanación no parecen depender de modo sencillo del cambio de signo del coeficiente α_j (Coeficiente de los operadores de Stevens), en el hamiltoniano de campo cristalino, al contrario de lo que sucede en la serie RCu_2Si_2 ⁽¹¹³⁾, por ejemplo.

Señalemos por último que los vectores de propagación tienen una sola componente en el $PrNi_2Si_2$ y $NdNi_2Si_2$ mientras que en el resto tienen dos o tres componentes diferentes de cero.

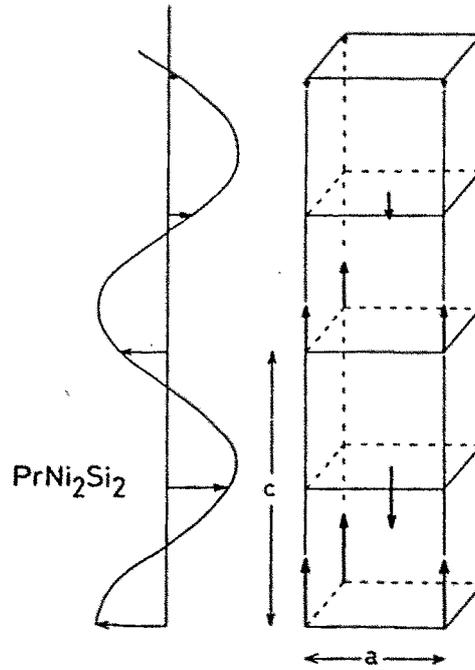


FIGURA 6.9

Estructura magnética del PrNi_2Si_2

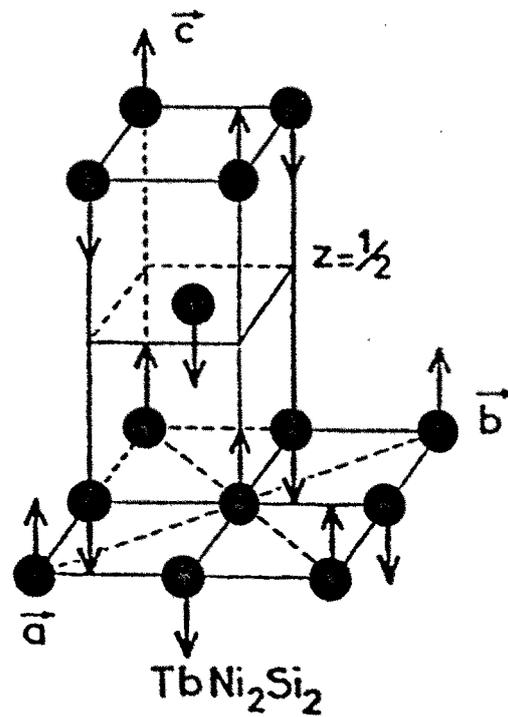


FIGURA 6.10

Estructura magnética del TbNi_2Si_2

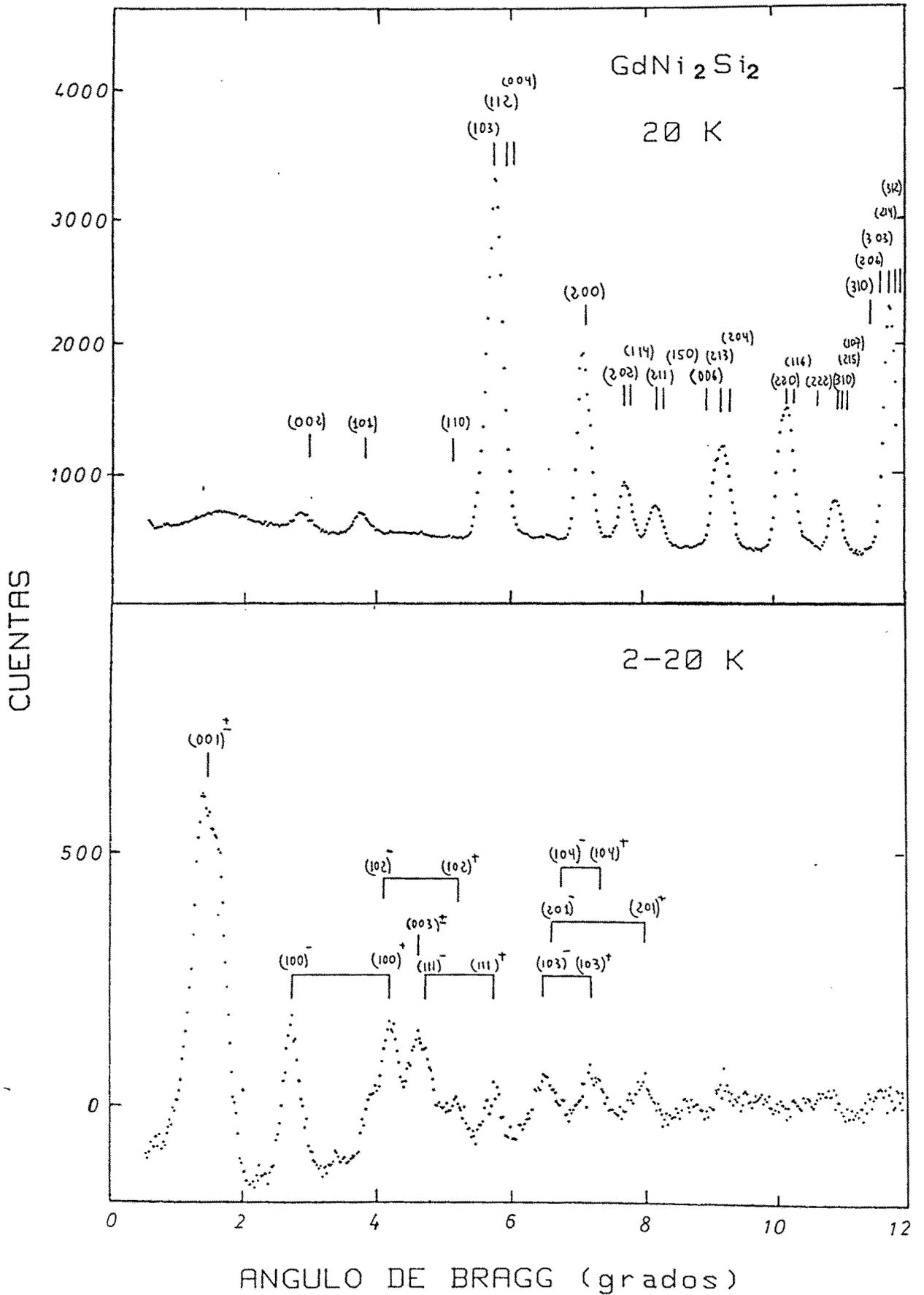


FIGURA 6.11

Diagramas de difracción de neutrones del GdNi₂Si₂ en el rango paramagnético, diagrama superior y diferencia (inferior)

6.4.- RELACION ENTRE ρ_m Y LAS ESTRUCTURAS MAGNETICAS

En esta sección, una vez conocidas las estructuras magnéticas, vamos a dar una interpretación cualitativa (que como ya hemos señalado es la única adecuada en esta serie), de las ρ_m por debajo de T_N .

En la figura 6.7 se puede observar cuatro conductas diferentes. Los compuestos a base de Ho, Er y Tm muestran una variación similar y están representados por la misma línea, con una curvatura positiva. Sus estructuras magnéticas son también similares, moduladas con un vector de propagación complejo (dos o tres componentes).

El NdNi_2Si_2 y PrNi_2Si_2 tienen el mismo tipo de variación, mostrando ambas un cambio de curvatura. Las estructuras magnéticas poseen las dos un único vector de propagación a lo largo del eje c.

El comportamiento del TbNi_2Si_2 es, por encima de la primera transición $T/T_N = 0.6$, bastante parecido al del HoNi_2Si_2 . Esto está conforme con su estructura magnética modulada con dos vectores de propagación. Por debajo de $T/T_N = 0.6$, su variación es diferente de las otras, como era de esperar ya que su estructura, antiferromagnética conmensurable, es la única de este tipo que aparece en la serie.

Finalmente el GdNi_2Si_2 , en el cual los efectos de anisotropía son despreciables, muestra una variación particular con curvatura negativa.

Resultaría excesivamente atrevido el intentar caracterizar las estructuras en base a estos comportamientos distintos observados, pues, por ejemplo, el GdNi_2Si_2 , cuya estructura es también modulada, presenta una

variación bien diferenciada. Esto prueba que la anisotropía influye de modo importante en el comportamiento de la ρ_m por debajo de T_N , lo cual es lógico si pensamos que una anisotropía fuerte tiende a fijar los momentos en una dirección determinada; para que los efectos térmicos empiecen a ser importantes y por lo tanto tengan reflejo en la resistividad magnética, se necesitará un mayor incremento de temperatura que en caso de débiles anisotropías.

En relación con esto último, en la ρ_m del $TbNi_2Si_2$, antiferromagnético commensurable por debajo de 8.5 K, se observa la existencia de un fuerte incremento de la pendiente por encima de aproximadamente 7 K. Por debajo de dicha temperatura la pendiente de ρ_m es débil. Este hecho nos indica que existe una fuerte anisotropía que se opone a la modificación del ordenamiento de los momentos magnéticos. A partir de 7 K y hasta el establecimiento de la nueva fase modulada, la ρ_m crece mas bruscamente, correspondiendo esta etapa a la evolución hacia la nueva estructura. Una vez conseguida la modulación el crecimiento es similar al de los otros compuestos con estructuras de las mismas características (Ho, Er y Tm).

En el $GdNi_2Si_2$ la ausencia de anisotropía (que da origen logicamente a una estructura magnética mas compleja), hace que la pendiente de ρ_m sea ya significativa desde muy bajas temperaturas, lo cual explica la forma característica de la ρ_m reducida (figura 6.7) con valores superiores al del resto de los compuestos.

En un intento de poder razonar sobre leyes de variación de ρ_m por debajo T_N hemos probado a ajustar todas las curvas a una ley de tipo $\rho = a + BT^n$ con $n = 2$, el coeficiente mas razonable en principio a la vista de

la curvatura que presentaban. El resultado ha sido bastante positivo ya que efectivamente, los compuestos a base de Ho, Er y Tm se ajustan a este comportamiento. El TbNi_2Si_2 (figura 6.12) también sigue este tipo de ley en la fase modulada, así como entre 7 y 8.5 K cuando dicha estructura está estabilizándose, con coeficientes diferentes en uno u otro caso. Por debajo de 7 K la curvatura positiva nos indica un coeficiente $n > 2$.

Este último tipo de ley es el que siguen las ρ_m del PrNi_2Si_2 y NdNi_2Si_2 , también con curvatura positiva en representación T^2 . En oposición lógicamente se encuentra el GdNi_2Si_2 , que ya posee curvatura negativa incluso en escala de T, por lo que el posible coeficiente será $n < 1$.

A la vista de este somero análisis podemos afirmar que en los compuestos RNi_2Si_2 , una ley del tipo T^n con $n=2$, corresponde a estructuras moduladas con un vector de propagación de 2 o 3 componentes. $n < 2$ está

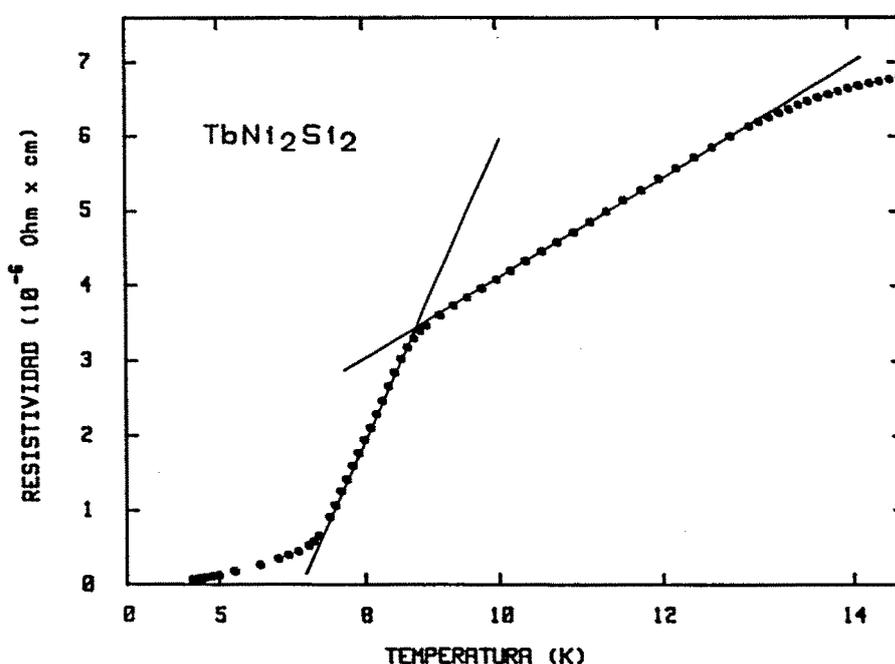


FIGURA 6.12

ρ_m del TbNi_2Si_2 en función de T^2

asociado a una menor anisotropía y por tanto a estructuras mas complejas. Finalmente $n > 2$ corresponde a las estructuras mas sencillas, bien commensurables o moduladas, con un vector de propagación con una sola componente.

Hemos de señalar que no hemos encontrado ninguna explicación lógica en la literatura actual que de cuenta de este comportamiento; los tipos de variaciones que se mencionan en la sección 2.5 no corresponden a lo observado por nosotros. E. Gratz, en su artículo de revisión sobre las propiedades de transporte en metales y aleaciones de tierras raras⁽²⁰⁾, dice textualmente "Hasta el momento (1982) no hay verificación experimental de ninguna de las dependencias térmicas de la resistividad magnética calculadas en el caso de orden antiferromagnético". Vemos pues que éste es un tema abierto que exige un gran esfuerzo experimental, en cuanto a estudio de nuevas series y la determinación exacta de los comportamientos de ρ_m por debajo de T_N , así como otro esfuerzo teórico paralelo que tenga en cuenta las características de las estructuras magnéticas.

6.5.- DISCUSION FINAL Y CONCLUSIONES

Los compuestos RNi_2Si_2 tienen un comportamiento antiferromagnético, con muy bajas temperaturas de orden. Las medidas de resistividad han confirmado dichas temperaturas en el caso del Gd, Tb y Dy y nos han servido para determinar las del Pr, Nd, Er, Ho y Tm, de las cuales las tres últimas se encuentran por debajo de 4.2 K. Además nos han permitido detectar una segunda transición magnética en el caso del $TbNi_2Si_2$ a 8.5 K, no observada hasta el momento.

El ajuste de la resistividad del LaNi_2Si_2 , no magnético, a una ecuación de Gruneisen-Bloch, nos define una "temperatura de Debye" $\theta_R = 219$ K, en principio válida para toda la serie.

Al contrario de la serie RPt (capítulo 5), las medidas de resistividad en las RNi_2Si_2 no nos pueden dar información cuantitativa en el rango paramagnético, debido a la existencia de fisuras, que han sido puestas de manifiesto en nuestro análisis. Sin embargo, nuestras medidas son muy sensibles en el rango de bajas temperaturas ($T < T_N$), lo que nos ha permitido relacionar el comportamiento de ρ_m con las estructuras magnéticas y los efectos de anisotropía. En este sentido esta serie ha resultado ser particularmente interesante debido a la diversidad de estructuras magnéticas que presentan.

Si bien no ha sido posible caracterizar una determinada estructura en base a las medidas de resistividad, sin embargo si se ponen de manifiesto características comunes en compuestos con estructuras magnéticas similares. Para poder confirmar la generalidad de ellas, sería necesario analizar la resistividad en un mayor número de series, a ser posibles con la misma estructura cristalina. En este sentido los compuestos $\text{RM}_2\text{M}'_2$, señalados al principio del capítulo, son un excelente campo de investigación.

Otro aspecto que podría ayudar en este análisis serían las medidas de resistividad sobre monocristales, que sin duda alguna reflejarían los efectos de anisotropía.

CAPITULO 7

EFFECTOS DE LA SUBSTITUCION DE Ce POR La EN LOS COMPUESTOS $CeNi_xPt_{1-x}$ ($x=0,0.5, 0.8$)

Los estudios realizados en el CePt sugirieron que este compuesto presentaba características de red Kondo⁽⁷⁴⁾. Por otra parte el CeNi es un compuesto no magnético con propiedades de valencia intermedia⁽¹¹⁴⁾. Ambos cristalizan en la misma estructura, por lo que la serie $CeNi_xPt_{1-x}$ constituía un sistema idóneo para el estudio del paso orden ferromagnético efecto Kondo a valencia intermedia. Los interesantes resultados obtenidos, nos han llevado a estudiar los efectos de la sustitución del Ce por La (no magnético) en algunos compuestos de dicha serie.

Este estudio, que presentamos a continuación, es un excelente ejemplo de la importancia del análisis de la resistividad en la comprensión de los nuevos fenómenos que aparecen en los metales a bajas temperaturas (efecto Kondo, valencias intermedias, fermiones pesados, etc).

7.1.- ANTECEDENTES

Tanto el CePt como el CeNi cristalizan en la misma estructura ortorrómbica tipo CrB⁽⁷³⁾, grupo espacial Cmcm. Esta estructura es la misma que presentan algunos de los compuestos RPt estudiados en el capítulo 5, (ver figura 5.1). El CePt se ordena ferromagnéticamente a 5.8 K⁽¹¹⁵⁾;

las medidas de imanación⁽⁷⁴⁾, resistividad⁽⁷⁴⁾ y calor específico⁽¹¹⁶⁾ sugieren la existencia de un efecto Kondo débil. Por el contrario el CeNi presenta unicamente paramagnetismo de Pauli; los diversos estudios realizados⁽¹¹⁴⁾ muestran que éste es un compuesto tipo "valencia intermedia", en el cual la valencia del Ce varía desde 3.3 a 3.5 entre 4 y 300 K.

El estudio general de la serie $\text{CeNi}_x\text{Pt}_{1-x}$ ha sido realizado recientemente (1984, 1985)^(75,117). En la figura 7.1 se presenta la variación del volumen de la malla comparada con la de los compuestos $\text{LaNi}_x\text{Pt}_{1-x}$, observandose un fuerte decrecimiento a partir de $x > 0.8$, lo que es indicativo de un cambio en la valencia del Ce. Las características mas significativas de las medidas magnéticas están representadas en la tabla 7.1. De estas medidas se deduce:

- a) Los compuestos son ferromagnéticos hasta $0 \leq x \leq 0.9$
- b) Por encima de T_c los compuestos siguen una ley de Curie Weiss, de la que se deduce un momento efectivo cercano al del ión libre Ce^{3+} ($2.54 \mu_B$)
- c) Las temperaturas de Curie paramagnéticas θ_p , son negativas, y su valor aumenta al incrementarse el contenido de Ni.
- d) La imanación M_0 encontrada por extrapolación a campo nulo para una temperatura de 1.5 K, disminuye al incrementar el contenido de Ni.

En la figura 7.2 se representa la variación de la resistividad magnética para los diferentes compuestos. Los hechos mas notables son:

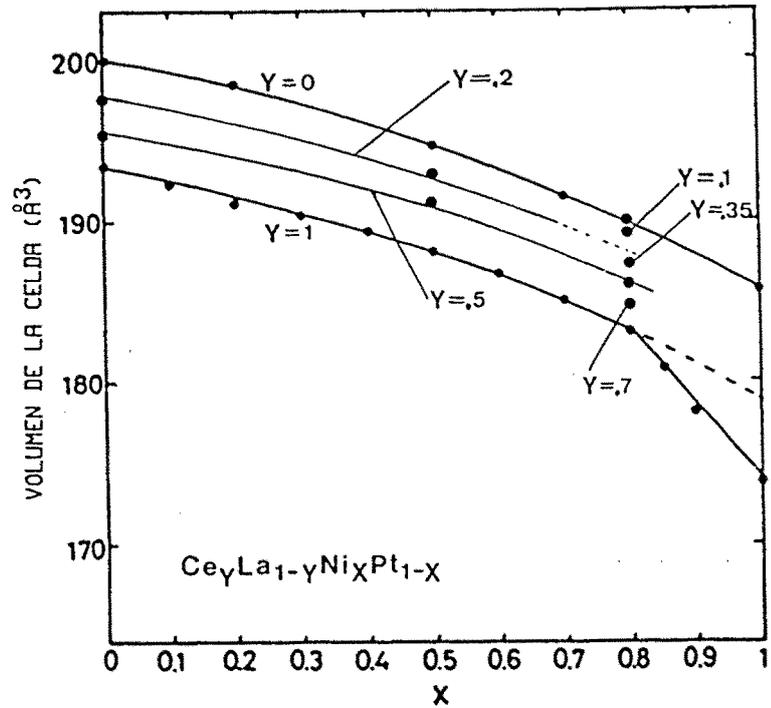


FIGURA 7.1

Volumen de la celda de los compuestos $Ce_y La_{1-y} Ni_x Pt_{1-x}$ en función de la concentración x de Ni.

x	T_c (K)	θ_p (K)	M_o a 1.5 K μ_B/Ce	M en 77 KOe a 1.5 K μ_B/Ce
0	5.8	-20	0.175	0.908
0.1	7.0	-22	0.675	0.880
0.3	8.0	-24	0.580	0.785
0.5	8.6	-25	0.550	0.758
0.6	8.5	-25	0.470	0.670
0.7	8.5	-30	0.390	0.568
0.8	8.2	-49	0.275	0.439
0.85	6.2	-64	0.145	0.315
0.9	4.0	-98	0.047	0.185
0.95		-122	0	Paramagnético de Pauli
1		-198	0	Paramagnético de Pauli

TABLA 7.1

Valores característicos de las propiedades magnéticas de los compuestos $CeNi_x Pt_{1-x}$ (Ref. 75).

a) En el $\text{CeNi}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ se observa un mínimo en la ρ_m justo por encima de T_c . En los otros compuestos unicamente se observa una zona plana.

b) El fuerte incremento posterior en la resistividad es debido a los efectos de campo cristalino

c) A altas temperaturas se observa un nuevo decrecimiento de la ρ_m

d) El máximo observado en ρ_m , aparece a menores temperaturas cuando x aumenta.

Estos comportamientos, especialmente el del $\text{CeNi}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$, son característicos de compuestos tipo red Kondo, como el CeAl_2 ⁽¹¹⁸⁾, el mas conocido de los compuestos "red Kondo"

Esta serie resulta ser uno de los mas claros ejemplos de un sistema en el cual compiten por una parte interacciones indirectas de tipo RKKY, que tienden a ordenar los momentos magnéticos, y por otra interacciones de tipo Kondo, que tienden a crear un estado singlete no magnético y por tanto se opone a la existencia de orden.

Teorías desarrolladas recientemente para sistemas Kondo red^(119,121), predicen una variación de la temperatura de Curie T_c y de la temperatura Kondo T_k a la que se asemejan estos resultados experimentales (fig. 7.3).

Medidas de imanación bajo presión en esta misma serie⁽¹²²⁾ han confirmado el acuerdo con las teorías de "red Kondo" antes citadas.

En este mismo año, 1987, han sido publicadas las medidas sobre un

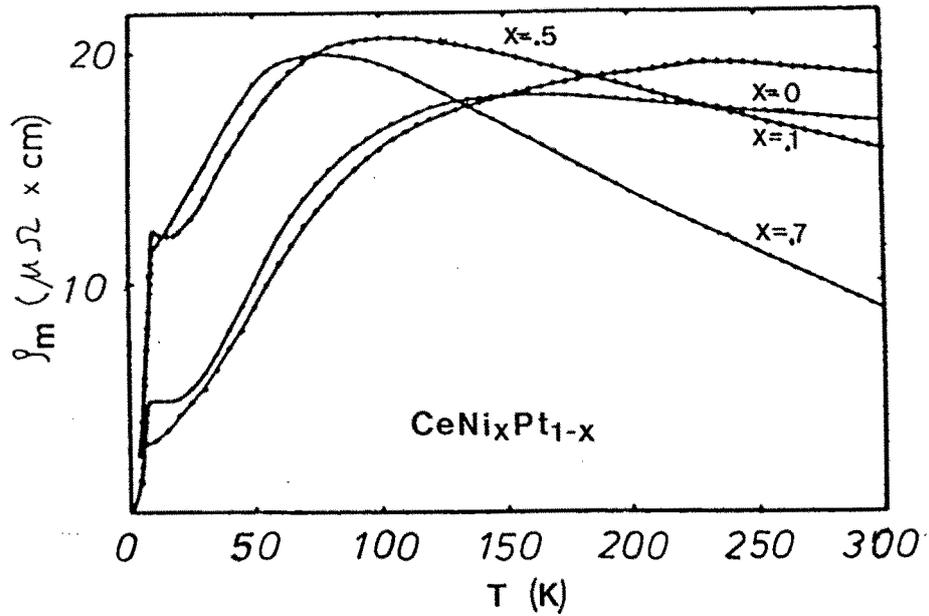


FIGURA 7.2

Variación térmica de la ρ_m en los compuestos $CeNi_xPt_{1-x}$ (Ref. 75) .

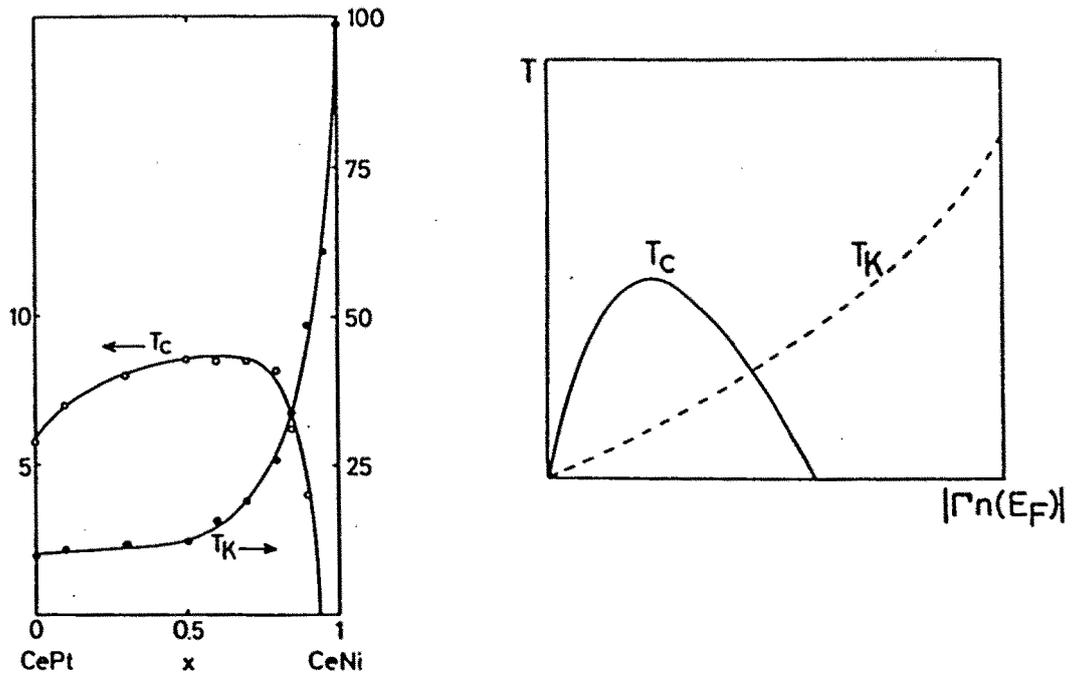


FIGURA 7.3

- a) Predicciones experimentales de la variación de T_C y T_K en los compuestos $CeNi_xPt_{1-x}$ en función de la proporción x de Ni
- b) Predicciones teóricas de la variación de T_C y T_K en función del producto $\Gamma_n(E_F)$ (Ref.119)

monocristal de $\text{CeNi}_{0.8}\text{Pt}_{0.2}$ ⁽¹²³⁾, donde se pone de manifiesto que la reducción que aparece en el momento del Ce es debida a la existencia de efecto Kondo y no unicamente a los efectos de campo cristalino.

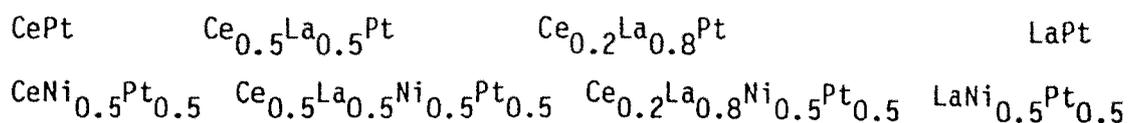
El hecho de sustituir Ce por La no magnético ha de suponer, a priori, por una parte, una disminución del valor de las interacciones indirectas RKKY, al disminuir el número de iones magnéticos, y por otra, a transformar el comportamiento Kondo red en un efecto Kondo impureza. Es decir la introducción de La modifica la importancia relativa de las interacciones indirectas respecto al efecto Kondo, que compiten en estos compuestos. En el estudio de este comportamiento se centra nuestra aportación.

7.2.- COMPUESTOS $\text{Ce}_y\text{La}_{1-y}\text{Pt}$ y $\text{Ce}_y\text{La}_{1-y}\text{Ni}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$

7.2.1.- Estudio cristalográfico

Las muestras fueron preparadas en un horno de inducción de crisol refrigerado, tal como se describe en el apartado 1.1.1, y cortadas en paralelepípedos para las medidas de resistividad mediante electroerosión, apartado 1.1.2. Los elementos de las tierras raras utilizados tenían una pureza del 99.9% mientras que la pureza del Ni y el Pt era del 99.99%.

En orden a comprobar la buena cristalización de las muestras así como calcular los parámetros de malla, hemos realizado diagramas de Debye-Scherrer a todos los compuestos:



En todos ellos las rayas que aparecen son características de la estructura tipo CrB, no observándose la aparición de nuevas fases. Los átomos de Ce y La se reparten aleatoriamente en el sitio 4c) correspondiente a las tierras raras, mientras que el Ni y el Pt ocupan lugares correspondientes al sitio 4c) del metal de transición en esta estructura (ver figura 5.1)

Los parámetros de malla se presentan en la tabla 7.2. La variación del volumen de la celda está representada en la figura 7.1. El volumen se incrementa al reemplazar Ce por La debido a la contracción de los lantanidos. De estas variaciones no puede deducirse ningún indicio de cambio de valencia en el Ce, que por lo tanto permanece trivalente.

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	v(Å ³)
CePt *	3.918	10.908	4.527	193.47
Ce _{0.5} La _{0.5} Pt	3.953	10.942	4.534	196.11
Ce _{0.2} La _{0.8} Pt	3.963	10.995	4.537	197.69
LaPt *	4.000	11.020	4.538	199.97
CePt _{0.5} Ni _{0.5} *	3.860	10.860	4.487	188.06
Ce _{0.5} La _{0.5} Pt _{0.5} Ni _{0.5}	3.900	10.909	4.490	191.03
Ce _{0.2} La _{0.8} Pt _{0.5} Ni _{0.5}	3.930	10.950	4.490	193.22
LaPt _{0.5} Ni _{0.5} *	3.941	10.993	4.492	194.62

TABLA 7.2

Comparación entre los parámetros de malla de los compuestos

Ce_yLa_{1-y}Pt_y Ce_yLa_{1-y}Ni_{0.5}Pt_{0.5} * Valores de la Ref. 75 .

7.2.2.- Medidas de resistividad

Las bajas temperaturas de orden de estos compuestos hacen necesario, al igual que ocurría con la serie RNi_2Si_2 , el utilizar el dispositivo del Laboratorio Louis Neel para realizar medidas de resistividad a muy bajas temperaturas. Así hemos llevado a cabo las medidas entre 1.5 y 50 K en Grenoble y entre 10 y 300 K en nuestro laboratorio de Santander.

Las dos curvas de cada compuesto enlazan perfectamente en el rango común de temperaturas cuando multiplicamos una de ellas por una constante cercana a uno. Esta constante de proporcionalidad es debida a variaciones en la apreciación de las dimensiones de la muestra y distancia entre los contactos del potencial. Como norma, para cada compuesto hemos tomado como buena la curva de resistividad mas baja. Las curvas así obtenidas se muestran en la figura 7.4.

El cambio de pendiente brusco que se observa en los compuestos $CePt$, $Ce_{0.5}La_{0.5}Pt$, $CePt_{0.5}Ni_{0.5}$ y $Ce_{0.5}La_{0.5}Ni_{0.5}Pt_{0.5}$ corresponden a la temperatura de orden, $T_c = 5.8, 8.6, 2.4$ y 3.5 K respectivamente. El $Ce_{0.2}La_{0.8}Pt$ y $Ce_{0.2}La_{0.8}Ni_{0.5}Pt_{0.5}$ no presentan orden magnetico al menos para temperaturas superiores a 1.5 K. Por encima de T_c se puede apreciar claramente un mínimo en el $CeNi_{0.5}Pt_{0.5}$ y $Ce_{0.5}La_{0.5}Ni_{0.5}Pt_{0.5}$. Un mínimo también puede ser apreciado en el $Ce_{0.2}La_{0.8}Ni_{0.5}Pt_{0.5}$.

Las resistividades residuales son difíciles de apreciar debido a las bajas temperaturas de orden, no obstante en la tabla 7.3 se muestran los valores estimados por extrapolación a 0 K de la resistividad a bajas temperaturas. En el compuesto $Ce_{0.2}La_{0.8}Ni_{0.5}Pt_{0.5}$ hemos tomado la resistividad residual como la del mínimo, que aparece aproximadamente a

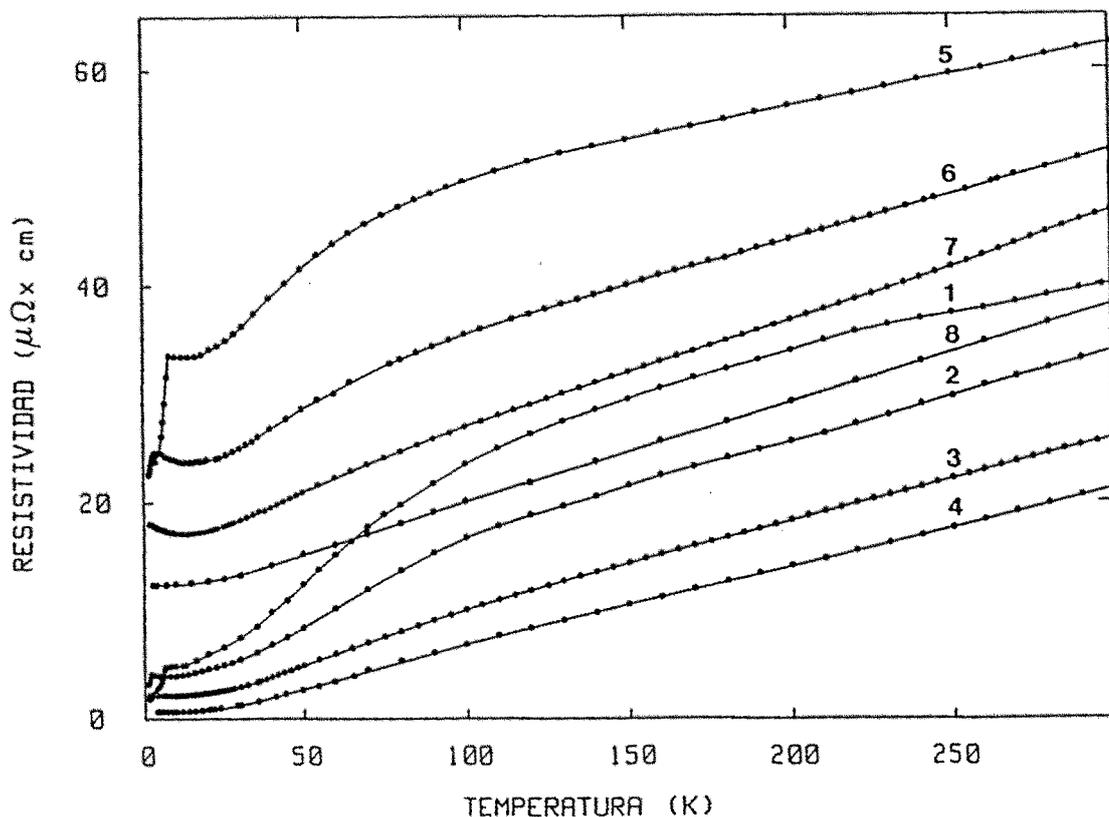


FIGURA 7.4

Variación termica de la resistividad de los compuestos:

- 1) CePt ; 2) $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Pt}$; 3) $\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{Pt}$; 4) LaPt ;
- 5) $\text{CeNi}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$; 6) $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$; 7) $\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Pt}_{0.2}$;
- 8) $\text{LaNi}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$

$T = 15$ K. Las resistividades fonónicas de los compuestos a base de Pt y $\text{Pt}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ se han considerado iguales de las de los compuestos no magnéticos correspondientes es decir LaPt y $\text{LaNi}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$.

La resistividad del LaPt ya fue mostrada en el capítulo 5 al tratar los compuestos RPt . Recordemos que teniendo en cuenta el valor de ρ_r , se podía ajustar perfectamente a una ecuación de Gruneisen-Bloch con un valor de $\theta_R = 153$ K. De igual forma, la resistividad del $\text{LaNi}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ también puede se ajustada a una ecuación de Gruneisen-Bloch. El mejor acuerdo, con un residuo $R = 0.7\%$ se obtiene para $\theta_R = 155$ K, valor intermedio entre la

	T_c (K)	θ_p (K)	M_0 extrapolado a 0 K μ_B/Ce	M en 77 K a 1.5 K μ_B/Ce	ρ_r ($\mu\Omega \cdot cm$)	T(K) de ρ_m maxima	ρ_m maxima ($\mu\Omega \cdot cm$)
CePt	5.8	-20	0.72±0.02	0.908	1.2	220	19.3
Ce _{0.5} La _{0.5} Pt	2.4	-26	0.62±0.02	0.860	1.6	260	11.6
Ce _{0.2} La _{0.8} Pt		-23		0.900	2.1		3.7
CePt _{0.5} Ni _{0.5}	8.6	-25	0.55±0.02	0.758	21.3	100	20.7
Ce _{0.5} La _{0.5} Ni _{0.5} Pt _{0.5}	3.5	-32	0.53±0.02	0.810	17.2	120	10.5
Ce _{0.2} La _{0.8} Ni _{0.5} Pt _{0.5}		-28		0.900	16.9		3.0

TABLA 7.3

Valores característicos y propiedades magnéticas de los compuestos

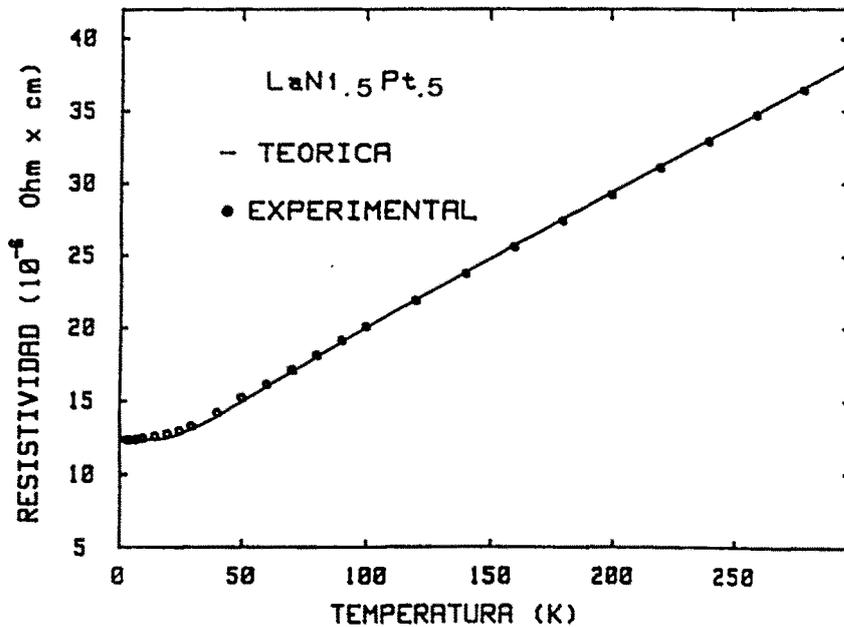
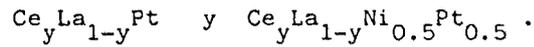


FIGURA 7.5

Comparación entre las resistividades teóricas ($\theta_R=155$) y experimentales del $LaNi_{1.5}Pt_{0.5}$

del LaPt y LaNi ($\theta_R = 166$ K)⁽²⁰⁾. La bondad del ajuste puede ser observada en la figura 7.5

La resistividad magnética ρ_m se obtiene, tal como hicimos en los capítulos precedentes, restando a la resistividad total las contribuciones residual y fonónica. Los valores de ρ_m encontrados se muestran en la figura 7.6. Se puede observar que el $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ muestra un mínimo mucho mas pronunciado que el $\text{CeNi}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$. Un fuerte mínimo se puede también apreciar en el $\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{Ni}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$. En el CePt existe una pequeña zona plana por encima de T_C ; esta zona plana se extiende sobre un mayor rango de temperaturas en el $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Pt}$. En el $\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{Pt}$ no magnético por encima de 1.5 K, esta zona plana es aún mayor.

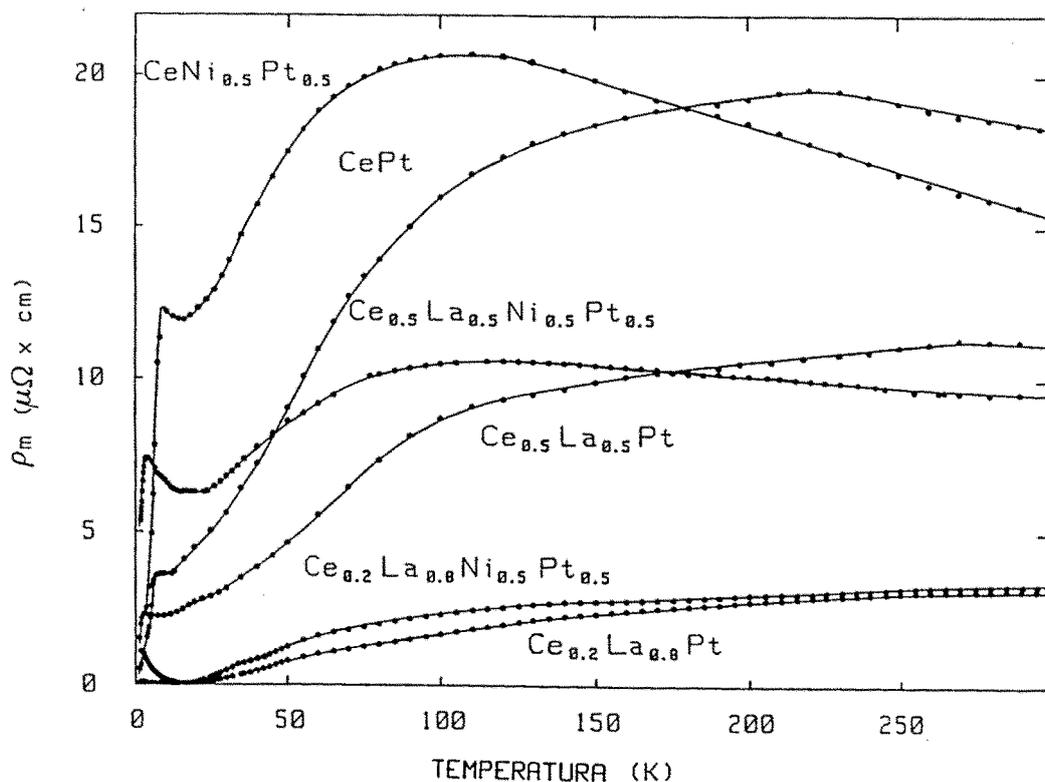


FIGURA 7.6

Variación térmica de la resistividad magnética de los compuestos $\text{Ce}_y\text{La}_{1-y}\text{Pt}$ y $\text{Ce}_y\text{La}_{1-y}\text{Ni}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ ($y = 1, 0.5, 0.2$)

Así pues resumiendo podemos decir que los compuestos con Pt presentan una zona plana, mientras que en los compuestos con $\text{Ni}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ esta zona plana se convierte en un mínimo. La importancia de ambos aumenta al incrementar el contenido de La.

En los cuatro compuestos que se ordenan magnéticamente puede apreciarse un máximo en la resistividad a altas temperaturas. Las principales características de las medidas de resistividad se presentan en la tabla 7.3.

7.2.3.- Medidas magnéticas

Las medidas de imanación y susceptibilidad las hemos realizado con los dispositivos del laboratorio de Louis Neel de Grenoble, ver apartado 1.1.4

En la figura 7.7 presentamos las curvas de imanación a 1.5 K de los seis compuestos estudiados. El $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Pt}$ y el $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ son ferromagnéticos, al igual que el CePt y $\text{CeNi}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$. Las temperaturas de Curie, determinadas a partir de la dependencia térmica de la susceptibilidad inicial, coinciden con las obtenidas de las curvas de resistividad. Los compuestos $\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{Pt}$ y $\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{Ni}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$, al igual que fue observado en las medidas de resistividad, no presentan orden magnético por encima de 1.5 K. Para un campo de 77 KOe, la imanación de los compuestos que contienen La es reducida por un factor cercano a la proporción de La, al ser comparada con la de los compuestos sin La.

En la figura 7.8 presentamos la variación térmica de la inversa de la susceptibilidad para los compuestos con La. En ellos puede observarse

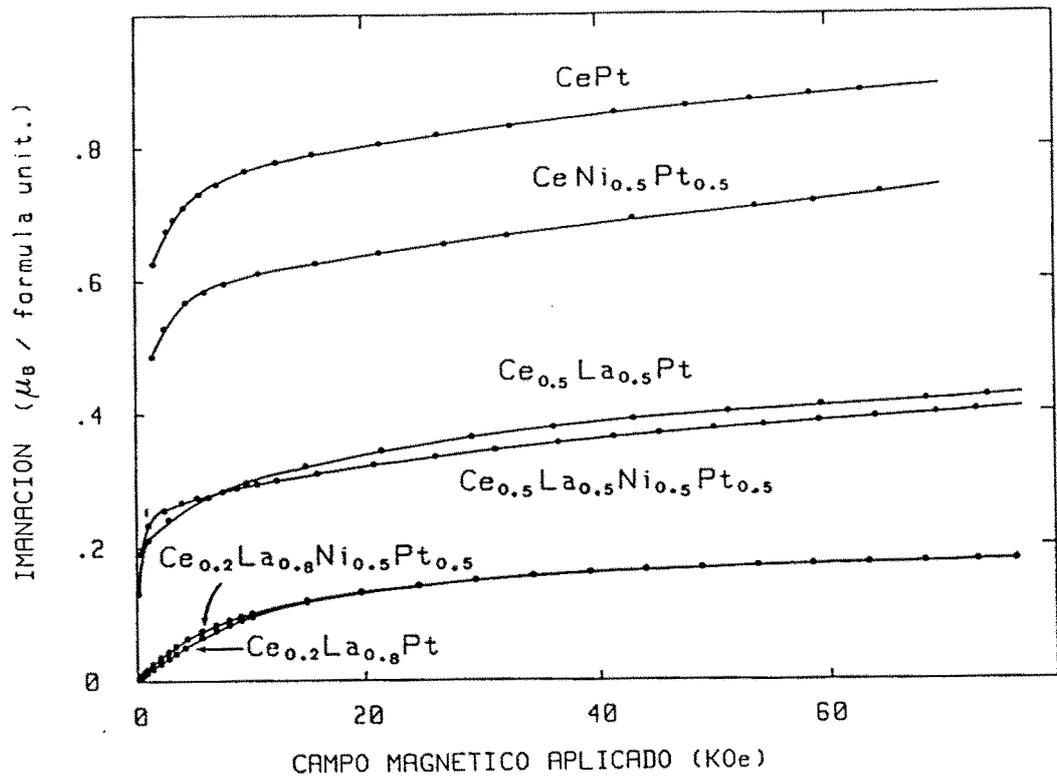


FIGURA 7.7

Imanación en función del campo magnético aplicado a 1.5 K para los compuestos $Ce_yLa_{1-y}Pt$ y $Ce_yLa_{1-y}Ni_{0.5}Pt_{0.5}$ ($y = 1, 0.5, 0.2$).

especialmente para los basados en $Ce_{0.2}La_{0.8}$, una curvatura negativa que no nos permite definir una ley de Curie-Weiss. Esto está originado por la existencia de un término χ_0 independiente de la temperatura, tipo paramagnetismo de Pauli, debido a los efectos de los electrones de conducción. Dicho término puede tenerse en cuenta suponiendo una susceptibilidad de la forma

$$\chi_T = \chi_0 + C/(T - \theta_p) \quad (7.1)$$

donde C es la constante de Curie correspondiente al valor de Ce^{3+} . Las $\chi^{-1} = (\chi_T - \chi_0)^{-1}$ corregidas, se muestran en la figura 7.8 con su ajuste correspondiente. En la tabla 7.4 se presentan los valores de θ_p , χ_0 y μ_{eff} , comparados con los que se obtienen a partir de las curvas sin

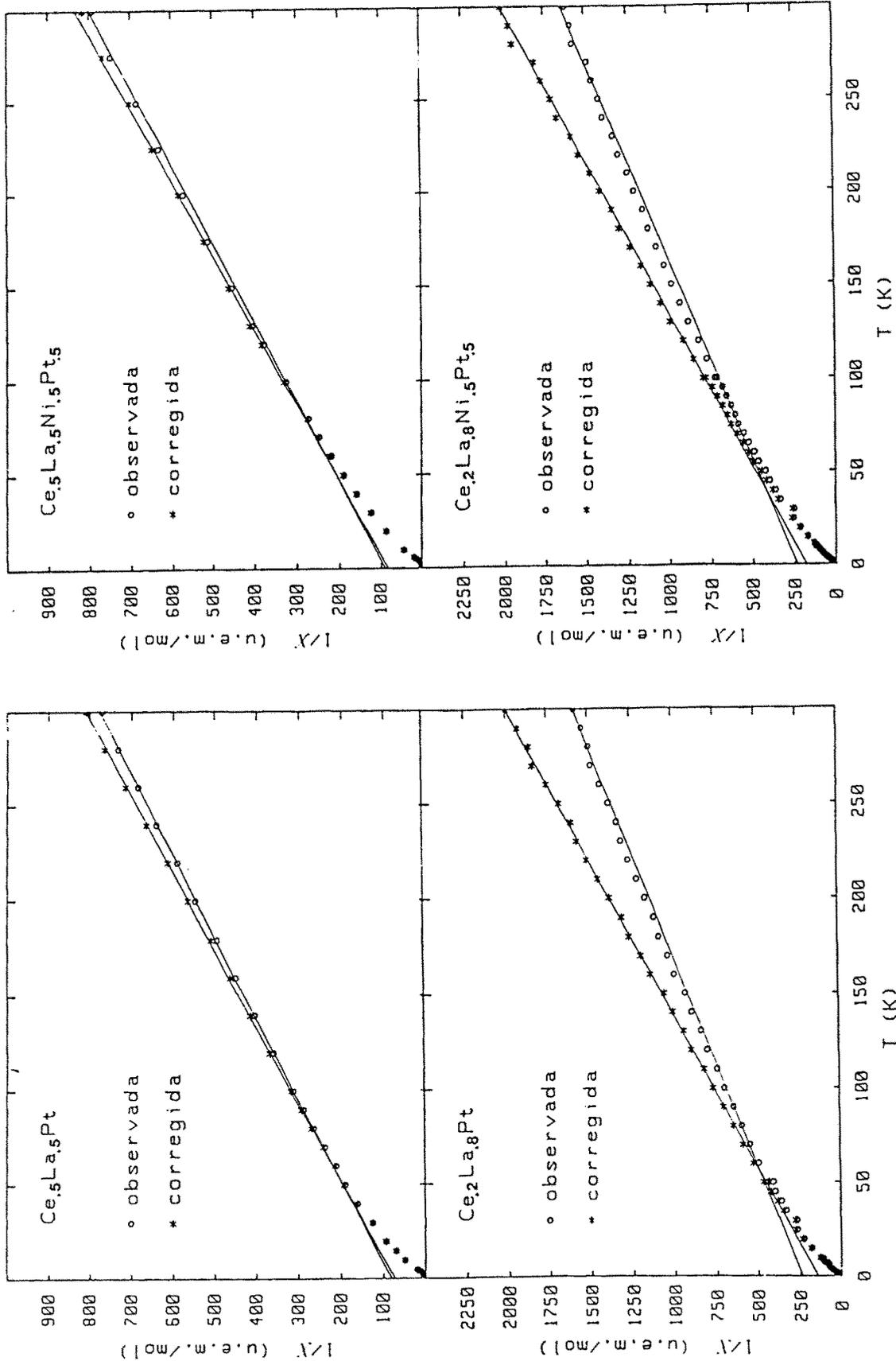


FIGURA 7.8
Susceptibilidad magnética de los compuestos $Ce_{1-y}La_yNi_{0.8}Pt_{0.2}$ ($X^{-1} = (X_T - X_0)^{-1}$)

corrección, suponiéndolas lineales a altas temperaturas. Es interesante señalar que en este último caso los valores de μ_{eff} encontrados son notablemente mayores que los correspondientes al ión libre $\text{Ce}^{3+} \mu_B g_J \sqrt{J(J+1)} = 2.535 \mu_B$, lo que nos confirma la existencia de una susceptibilidad adicional. Notemos sin embargo que las θ_p son negativas y varían muy poco con la introducción de lantano.

7.2.4.- Discusión

De las medidas cristalográficas y magnéticas podemos deducir que en

Compuestos	sin corrección		χ_o	θ_p (K)	$\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$
	θ_p (K)	$\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$			
CePt	-20	2.54	—	-20	2.54
$\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Pt}$	-30	2.60	6×10^{-5}	-25	2.53
$\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{Pt}$	-48	2.90	13×10^{-5}	-23	2.55
$\text{CeNi}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$	-25	2.54	—	-25	2.54
$\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$	-35	2.58	3.5×10^{-5}	-32	—
$\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{Ni}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$	-51	2.90	12×10^{-5}	-28	2.55

TABLA 7.4

Comparación de los valores de θ_p y μ_{eff} que se obtienen a partir de las curvas de susceptibilidad corregidas con un valor χ_o y sin corregir ($\chi_o=0$) en los compuestos $\text{Ce}_y\text{La}_{1-y}\text{Pt}$ y $\text{Ce}_y\text{La}_{1-y}\text{Ni}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$

todos los compuestos estudiados el Ce es trivalente, de acuerdo con lo anteriormente expuesto en los antecedentes (ref. 75 y 117). Es interesante destacar que las características magnéticas tales como (T_C , ρ_m , imanación (M)...) dependen fuertemente de la concentración de iones magnéticos. Así la imanación a 77 K0e, expresada en μ_B /fórmula, está reducida por un factor cercano a la proporción de Ce, tal como se ve en la figura 7.7. En la figura 7.6 se puede observar el mismo tipo de reducción en la contribución magnética a la resistividad ρ_m . En cuanto a las interacciones entre iones magnéticos, indirectas tipo RKKY, es de esperar que no se modifique su forma notablemente al ser reemplazado el Ce por La. Entonces el decrecimiento de T_C al introducir La, es explicado en base a la disminución del campo molecular que se produce cuando diluimos los iones magnéticos. En compuestos con 50% de La la reducción de T_C es de aproximadamente un factor dos (tabla 7.3); mientras que en los compuestos con 80% de La la dilución del Ce es suficientemente grande como para no encontrar orden magnético por encima de 1.5 K.

El mínimo que se aprecia en la resistividad magnética (figura 7.6) de los compuestos con $Ni_{0.5}Pt_{0.5}$ es, como ya hemos dicho, característico de la existencia de un efecto Kondo red. El posterior incremento es debido a los efectos de campo cristalino, al igual que ocurría en las RPt. El máximo de la ρ_m que se observa a altas temperaturas, nos da una indicación del desdoblamiento total de los niveles de CC. Señalemos que la temperatura a la que aparece el máximo no varía apreciablemente con la introducción de La. El mínimo que se observa en los compuestos a base de $Ni_{0.5}Pt_{0.5}$ aparece a las mismas temperaturas al introducir lantano, aunque aparentemente se hace mas notable. Este hecho puede ser debido a la disminución de la temperatura de orden, lo que permite que el mínimo sea observado durante mayor rango de temperatura. Además también pudiera tener influencia una

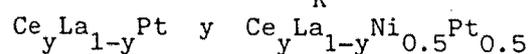
modificación en la diferencia entre los niveles mas bajos de CC, lo que nos conduciría a un comienzo de subida mas lento de la contribución de estos efectos a la resistividad. El aumento de la zona plana a bajas temperaturas en los compuestos a base de Pt, tiene el mismo origen. Así pues no se puede relacionar el aumento de los mínimos con un incremento de la importancia del efecto Kondo al introducir el Lantano, como a primera vista pudiera parecer.

Como ya hemos señalado, las temperaturas de Curie paramagnéticas en todos los compuestos son negativas. La existencia de θ_p negativas en compuestos ferromagnéticos es un claro signo de la existencia de interacciones Kondo. Normalmente en compuestos ferromagnéticos simples $T_c \approx \theta_p$, reflejando esta última la importancia de las interacciones indirectas. Así se puede dar una estimación $\theta_k = T_c - \theta_p$ de la importancia del efecto Kondo en estos compuestos. En la tabla 7.5 se muestra dicha

Compuestos	θ_p (K)	=	T_c (K)	+	θ_K (K)	\implies	θ_K (K) =
CePt	-20	=	5.8	+	θ_K		-25.8
$Ce_{0.5}La_{0.5}Pt$	-25.6	=	2.4	+	θ_K		-28
$Ce_{0.2}La_{0.8}Pt$	-23.4	=	0	+	θ_K		-23.4
$CeNi_{0.5}Pt_{0.5}$	-25	=	8.6	+	θ_K		-33.6
$Ce_{0.5}La_{0.5}Ni_{0.5}Pt_{0.5}$	-31.6	=	3.5	+	θ_K		-35.1
$Ce_{0.2}La_{0.8}Ni_{0.5}Pt_{0.5}$	-28.8	=	0	+	θ_K		-28.8

TABLA 7.5

Estimación del valor de θ_K en los compuestos



estimación. En los compuestos a base de $\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}$, se ha tomado $T_c = 0$ K al no haberse encontrado orden por debajo de 1.5 K, por lo que la estimación de θ_k podría verse aumentada si existiera el orden. En esta tabla puede observarse que no hay variaciones significativas de la importancia del efecto Kondo al introducir La. Este mismo hecho puede también ponerse de manifiesto si definimos una temperatura T_k (temperatura Kondo). En ausencia, en nuestro conocimiento, de cálculos teóricos para la susceptibilidad a altas temperaturas de un sistema Kondo red, usaremos las fórmulas que relacionan la temperatura Kondo T_k con la θ_p obtenida en el caso de un sistema Kondo de impurezas. Despreciando las interacciones de intercambio se define T_k como $T_k = -m \theta_p$, con m definido entre 0.25 y 1 según el modelo utilizado^(124,126). Los valores de θ_p están representados en la tabla 7.3

La imanación para un campo aplicado 77 KOe y expresada en μ_B/Ce , es prácticamente independiente de la concentración de La en todos los compuestos estudiados.

A partir de la imanación espontánea M_0 medida en policristales, se puede deducir el valor del momento del Ce, teniendo en cuenta la estructura cristalina. En estos compuestos los momentos del Ce se encuentran en la dirección $(0,0,1)$ ¹²³, y por lo tanto su valor es el doble del de Mo. Un análisis similar se realizó para el PrPt ⁽⁸²⁾ que tiene la misma estructura. Así mismo con la medida de imanación en un monocristal de $\text{CeNi}_{0.8}\text{Pt}_{0.2}$ ⁽¹²³⁾ se ha comprobado la validez de este razonamiento. En la figura 7.9 se presenta la variación con la temperatura de los valores de la imanación en campo nulo según el eje c para el compuesto $\text{CeNi}_{0.8}\text{Pt}_{0.2}$. Estos valores han sido obtenidos a partir de los "trazados de Arrot". Los valores de M_0 (OK) presentados en la tabla 7.3 han sido determinados estimando el valor de M_0

(a 1.5 K) para cada compuesto, y utilizando una variación similar a la representada en la figura 7.9. Hay que señalar que estos valores de $M_0(0K)$ conducen a momentos del Ce muy inferiores al del ión libre, y además no parece que la introducción de La tenga influencia notable sobre su valor. Especialmente en los compuestos con 50% de Ni, en los cuales se observa claramente el mínimo achacado al efecto Kondo, no hay reducción en el momento del cerio.

De toda la discusión anterior pueden deducirse dos hechos claros:

1) La introducción de lantano produce una reducción del valor de las interacciones indirectas RKKY que se traduce en la disminución de las temperaturas de orden.

2) La introducción de lantano, sin embargo, no parece afectar a la intensidad del efecto Kondo, al no apreciarse variación significativa de las temperaturas Kondo estimadas ni en la reducción de los momentos del cerio.

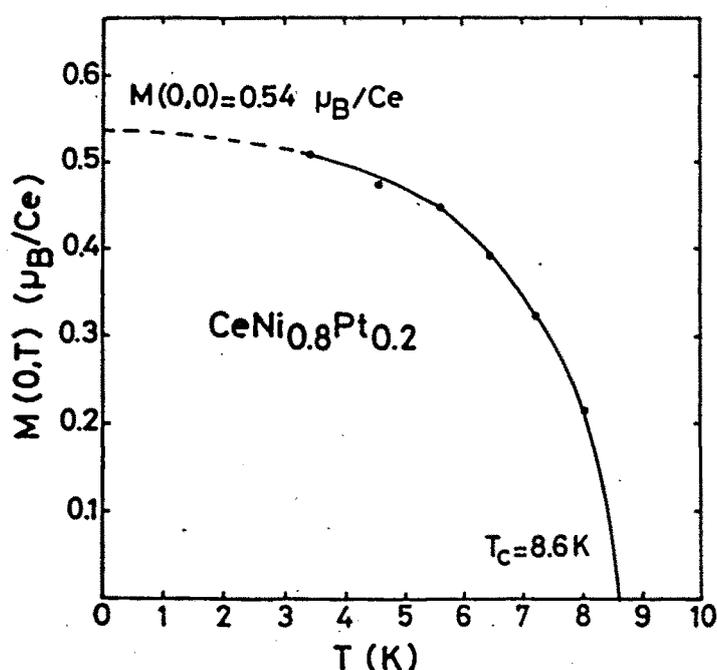


FIGURA 7.9

Variación térmica de la imanación espontánea medida a lo largo del eje c en un monocristal de $CeNi_{0.8}Pt_{0.2}$ (Ref.123).

Los modelos teóricos para redes Kondo de los que tenemos conocimiento^(127,128), en los que se estudia la competición entre el canje y el efecto Kondo, predicen un valor de momento que aumenta al incrementarse el canje y disminuye al crecer la importancia del efecto Kondo. Según esto, en nuestro caso debería producirse una notable reducción del momento magnético, que no es observada en absoluto.

Esto significa un claro desacuerdo entre las teorías existentes y nuestros resultados experimentales. Lógicamente, este sorprendente resultado necesita ser observado en otros compuestos Kondo ferromagnéticos. En esta línea, hemos pensado realizar un estudio similar de los compuestos $\text{CeNi}_{0.8}\text{Pt}_{0.2}$, substituyendo Ce por La. Este compuesto presenta una de las mayores temperaturas de orden ($T_c = 8.2$ K en muestra policristalina) y también una mayor temperatura Kondo ($\theta_p = -49\text{K}$).

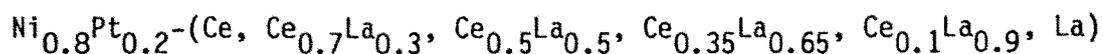
Las medidas de resistividad efectuadas las presentamos en la siguiente sección.

7.3.- COMPUESTOS $\text{Ce}_y\text{La}_{1-y}\text{Ni}_{0.8}\text{Pt}_{0.2}$ CON $y = 0, 0.1, 0.35, 0.5, 0.7$ y 1

7.3.1.- Estudio experimental

La preparación de las muestras y el posterior análisis cristalográfico se han efectuado de modo similar al descrito en el apartado 7.2.1

Los diagramas de Debye-Scherrer realizados en todos los compuestos de la serie:



presentan unicamente las rayas características de la estructura tipo CrB, no observandose la aparición de nuevas fases.

Los parámetros de malla se muestran en la tabla 7.6 y los volúmenes de la celda unidad se representan en la figura 7.1. La variación encontrada es consecuente con las variaciones anteriormente reflejadas.

Las medidas de resistividad de todos los compuestos entre 1.5 y 300 K se muestran en la figura 7.10. En todo lo referente a la forma de obtención de estas curvas nos remitimos al apartado 7.2.2

El brusco cambio de pendiente observado en los compuestos

$\text{Ce}_y\text{La}_{1-y}\text{Ni}_{0.8}\text{Pt}_{0.2}$ para $y > 0.35$ corresponde a la temperatura de orden de dichos compuestos; estas temperaturas se muestran en la tabla 7.7. El $\text{Ce}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{Ni}_{0.8}\text{Pt}_{0.2}$ ($y \leq 0.35$) no se ordena magnéticamente, al menos por encima de 1.5 K. En los compuestos que contienen La se observa claramente la existencia de un mínimo a bajas temperaturas, justo por encima de T_C en aquellos que se ordenan.

Las resistividades residuales, al igual que ocurría en los compuestos precedentes, son difíciles de determinar con precisión, no obstante en la tabla 7.7 se muestran los valores estimados.

Como resistividad fonónica de la serie tomamos la del $\text{LaNi}_{0.2}\text{Pt}_{0.8}$, que se ajusta perfectamente a una ecuación de Gruneisen-Bloch (figura 7.11) con un residuo $R = 0.51\%$ para una $\theta_R = 160$ K. Este valor como era de

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	v(Å ³)
CeNi _{0.8} Pt _{0.2}	3.830	10.790	4.430	183.07
Ce _{0.7} La _{0.3} Ni _{0.8} Pt _{0.2}	3.851	10.819	4.436	184.82
Ce _{0.5} La _{0.5} Ni _{0.8} Pt _{0.2}	3.868	10.835	4.439	186.04
Ce _{0.35} La _{0.65} Ni _{0.8} Pt _{0.2}	3.881	10.853	4.445	187.23
Ce _{0.1} La _{0.9} Ni _{0.8} Pt _{0.2}	3.906	10.882	4.453	189.28
LaNi _{0.8} Pt _{0.2}	3.912	10.894	4.456	189.90

TABLA 7.6

Parámetros de malla de los compuestos

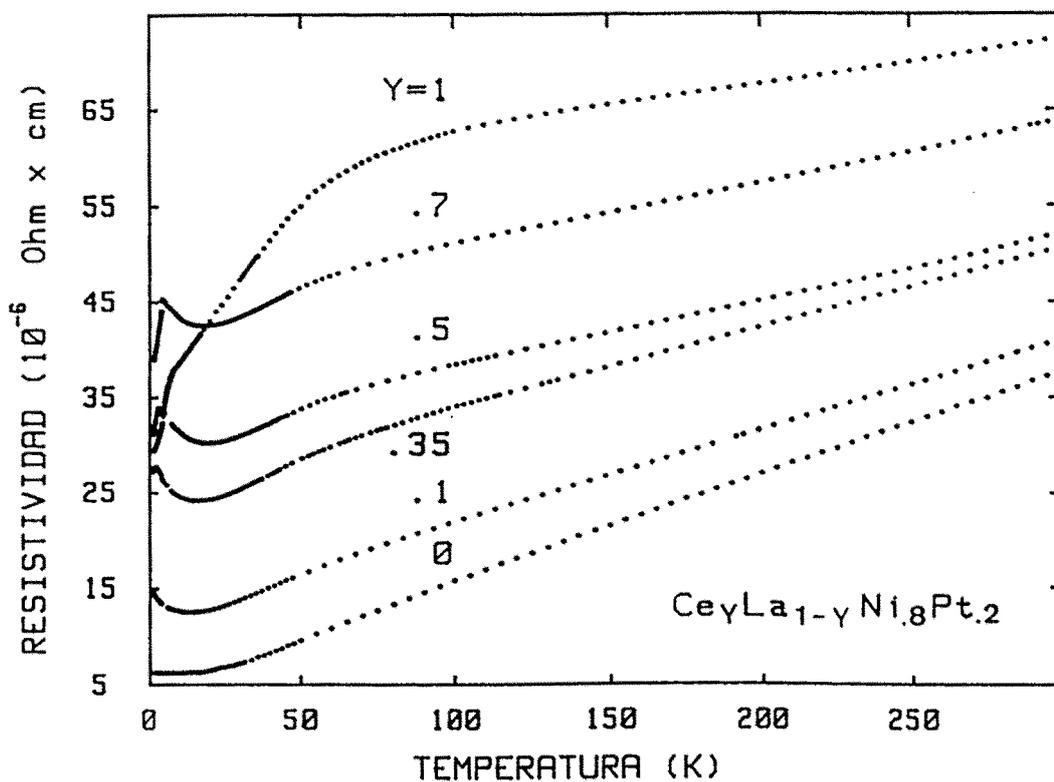
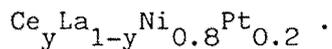
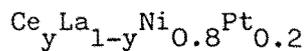


FIGURA 7.10

Variación térmica de la resistividad en los compuestos



compuestos	T_c (K)	ρ_r ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)
$\text{CeNi}_{0.8}\text{Pt}_{0.2}$	8.2	28
$\text{Ce}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Ni}_{0.8}\text{Pt}_{0.2}$	4.6	34
$\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Ni}_{0.8}\text{Pt}_{0.2}$	3.2	26
$\text{Ce}_{0.35}\text{La}_{0.65}\text{Ni}_{0.8}\text{Pt}_{0.2}$	2.2	20
$\text{Ce}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{Ni}_{0.8}\text{Pt}_{0.2}$	—	12
$\text{LaNi}_{0.8}\text{Pt}_{0.2}$	—	6.2

TABLA 7.7

Temperatura de Curie y resistividad residual de los compuestos $\text{Ce}_y\text{La}_{1-y}\text{Ni}_{0.8}\text{Pt}_{0.2}$

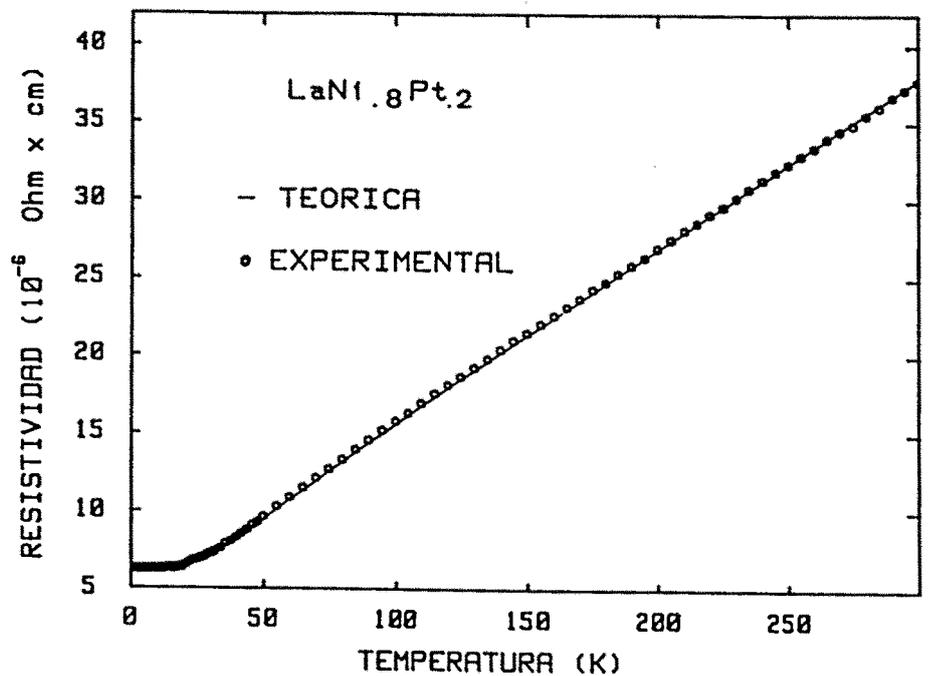


FIGURA 7.11

Comparación entre las resistividades teóricas ($\theta_R=160$ K) y experimentales del $\text{LaNi}_{0.8}\text{Pt}_{0.2}$

esperar, es intermedio al de los compuestos $\text{LaNi}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ y LaNi , 155 K y 166 K respectivamente.

Las contribuciones magnéticas a la resistividad, presentadas en la figura 7.12, se han obtenido restando a la resistividad total la del $\text{LaNi}_{0.8}\text{Pt}_{0.2}$, sin tener en cuenta correcciones de resistividades residuales. Es curioso señalar que si dichas correcciones de resistividades residuales, como hemos venido haciendo, se obtendrían a altas temperaturas valores negativos de la ρ_m en todos los compuestos que contienen La.

En esta figura puede apreciarse claramente la evolución de la resistividad magnética con la introducción de La. Así, únicamente con un

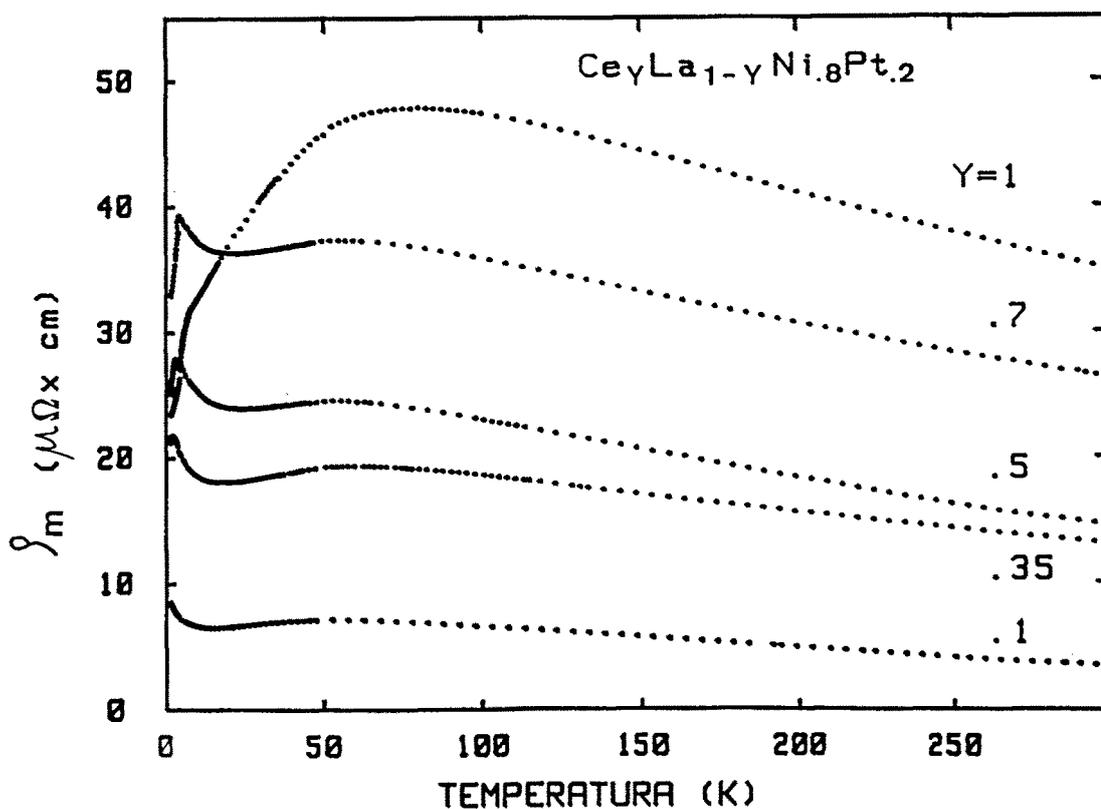


FIGURA 7.12

Variación térmica de la resistividad magnética en los compuestos $\text{Ce}_\gamma\text{La}_{1-\gamma}\text{Ni}_{.8}\text{Pt}_{.2}$. Las ρ_m se han obtenido restando a cada compuesto la ρ del $\text{LaNi}_{0.8}\text{Pt}_{0.2}$, sin tener en cuenta correcciones en las ρ_r .

30% de La aparece claramente un mínimo por encima de la temperatura de orden. Este mínimo sigue apareciendo en el resto de los compuestos. Así mismo se observa un máximo aproximadamente sobre 70 K que no parece variar de posición con la introducción de La. El decrecimiento posterior es mucho mas claro que en las series anteriores observándose incluso en el compuesto $Ce_{0.1}La_{0.9}Ni_{0.8}Pt_{0.2}$.

7.3.2.- Discusión final y conclusiones

Del análisis de la resistividad de los compuestos $Ce_yLa_{1-y}Ni_{0.8}Pt_{0.2}$ se deducen los mismos comportamientos que en las series anteriores, es decir, la disminución de la temperatura de orden y del valor de la resistividad magnética proporcionalmente al contenido de La, no alteración de la temperatura a la que aparece el máximo y una similar importancia del mínimo en todos los compuestos, de acuerdo con el razonamiento expresado en el apartado 7.2.4.

No obstante hay tres hechos significativos que merecen ser comentados:

a) Es sorprendente cómo la introducción de un 30% de La implica la aparición del mínimo de la resistividad, modificándose notablemente la forma de la curva. Este fenómeno puede intentar ser explicado en base a una disminución de la temperatura de orden y a un mayor distanciamiento de los dos primeros niveles de CC, aunque la confirmación de esta hipótesis requiere un conocimiento exacto de los niveles de campo cristalino en ambos compuestos.

El achacar la aparición del mínimo a un incremento del efecto Kondo

por la nueva introducción de La, estaría en contra de la discusión del apartado 7.2.4 y en todo caso necesitaría confirmarse por medidas magnéticas. Aún mas, el CePt al igual que el CeNi_{0.8}Pt_{0.2} no presenta mínimo mientras que el CeNi_{0.5}Pt_{0.5} si lo tiene. En un caso (CePt), el efecto Kondo no es lo suficientemente importante para que el mínimo aparezca, en el otro (CeNi_{0.8}Pt_{0.2}), la separación entre los dos primeros niveles de campo cristalino se supone demasiado pequeña, impidiendo la apreciación del mínimo. Este hecho parece confirmar la primera hipótesis, según la cual el lantano aumenta la separación entre los dos primeros niveles sin influir en la importancia del efecto Kondo.

b) En la figura 7.13 se muestran las resistividades magnéticas en función del $\ln(T)$. En todos los compuestos con lantano puede observarse una disminución lineal de ρ_m tanto a altas como a bajas temperaturas, de acuerdo cualitativo con la teoría de Cornut y Coqblin⁽¹²⁹⁾ para compuestos diluïdos de Ce en presencia de campo cristalino. Cuando $T \ll \Delta$ o $T \gg \Delta$ siendo Δ el desdoblamiento total producido por el CC, la expresión de ρ_m es

$$\rho_m = A r^2 \frac{\lambda_n^2 - 1}{\lambda_n (2J+1)} + 2 r^3 n(E_F) \frac{\lambda_n^2 - 1}{2J + 1} \ln \left[\frac{kT}{D_n} \right] \quad (7.2)$$

donde $r (<0)$ es la constante de acoplamiento entre la capa 4f y la banda de conducción, $n(E_F)$ es la densidad de estados en el nivel de Fermi, λ_n es el número de estados ocupados (dos para el doblete fundamental a bajas temperaturas y 6 en el rango de altas temperaturas) y D_n es una energía efectiva.

En la región de temperaturas intermedia $T \approx \Delta$, ρ_m crece con la temperatura debido al incremento de λ_n .

Los valores de las pendiente (α) encontradas a altas y bajas temperaturas en función de la concentración de La (con escala logarítmica de temperaturas) se presentan en la figura 7.14, donde también se presentan las de los compuestos anteriormente estudiados. En dicha figura se observa un decrecimiento del valor absoluto de la pendiente al aumentar el contenido de La en todas las series, mientras que para una determinada concentración de La, la pendiente aumenta con el contenido de Ni.

La relación propuesta por Cornut y Coqblin⁽¹²⁹⁾ para el cociente entre las pendientes a altas y bajas temperaturas

$$\frac{\alpha_{aT}}{\alpha_{bT}} = \frac{(2J+1)^2 - 1}{\lambda_0^2 - 1} = 11.7 \quad (7.3)$$

sólo se cumple en el $\text{CeNi}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$. A partir de las pendientes de la resistividad a altas temperaturas se puede estimar los valores de $A r^3 n(E_F)$ para los diferentes compuestos. Suponiendo que el valor de $\rho_m(T_C)$ es $A r^2/4$ se pueden deducir los valores de $r n(E_F)$.

$$|r n(E_F)| = \frac{1}{40} \frac{\alpha_{aT}}{\rho_m(T_C)} \quad (7.4)$$

En la serie $\text{La}_y\text{Ce}_{1-y}\text{Ni}_{0.8}\text{Pt}_{0.2}$, este valor es significativamente el mismo, aún teniendo presente el problema ya mencionado de las resistividades residuales.

c) Por último señalar que los valores de la resistividad magnética a altas temperaturas son inferiores que los de bajas temperaturas en muchos de los compuestos estudiados. En las dos series estudiadas anteriormente esto no ocurría. Sin embargo, este mismo hecho ha sido encontrado en compuestos de características parecidas a los estudiados por nosotros, en

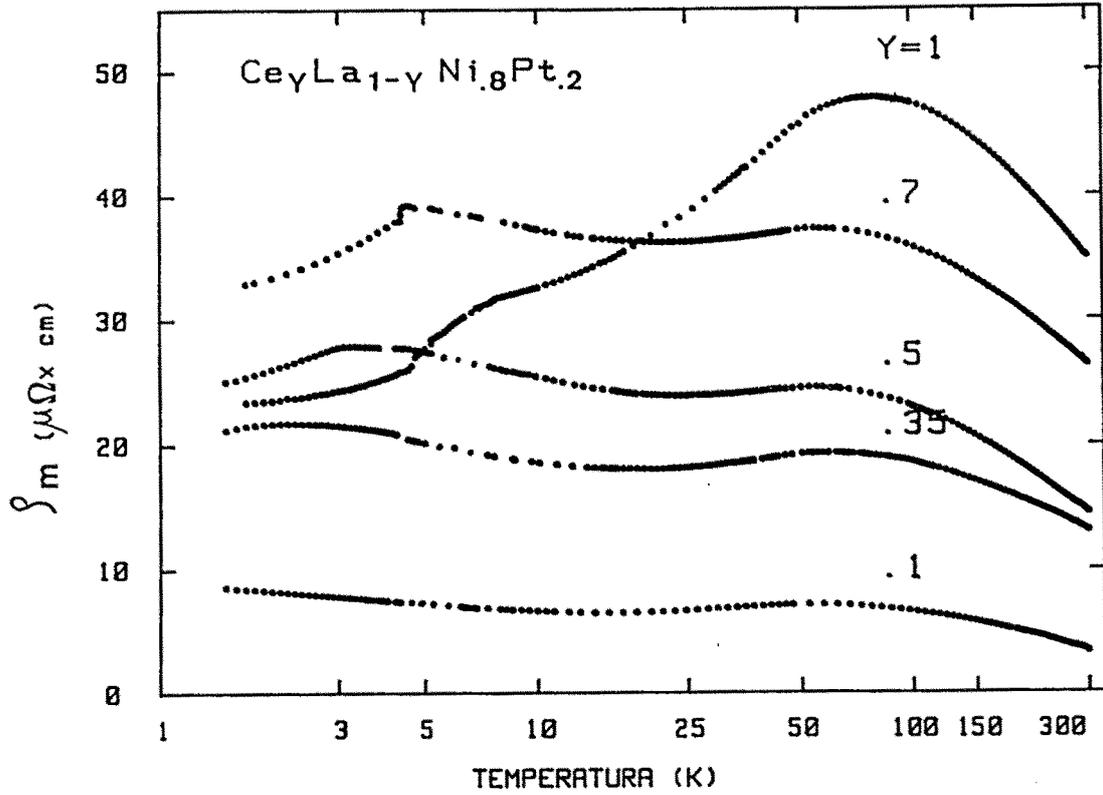


FIGURA 7.13

Resistividad magnética en función de $\ln(T)$ en los compuestos

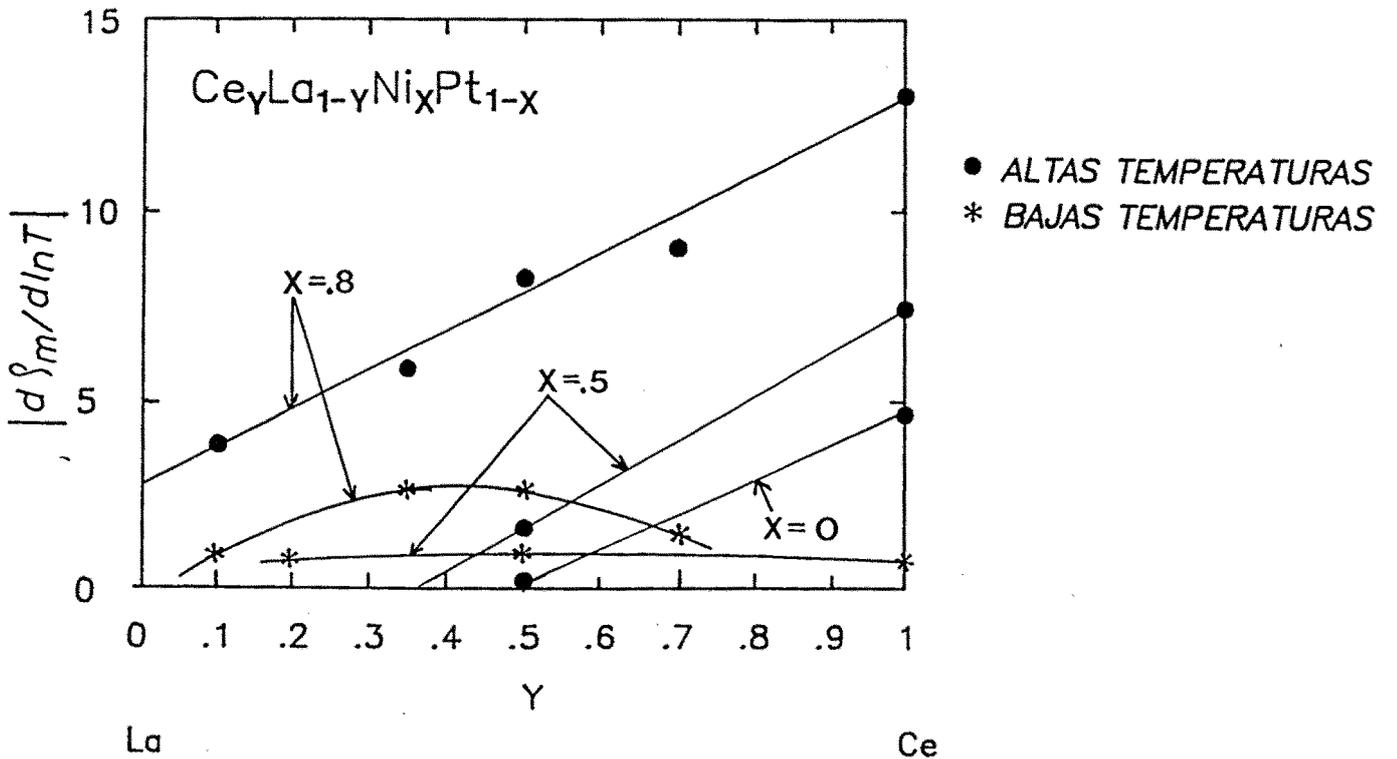
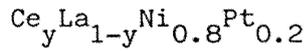


FIGURA 7.14

Pendientes a altas y bajas Temperaturas de ρ_m en función del $\ln(T)$ para los compuestos $\text{Ce}_y\text{La}_{1-y}\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ (en valor absoluto).

concreto los compuestos $\text{Ce}(\text{Rh}_{1-x}\text{Pt}_x)_2$ ⁽¹³⁰⁾ antiferromagnéticos Kondo ($x = 0.6, 0.7$), que se encuentran cercanos a la zona de comportamiento de valencia intermedia ($x < 0.5$), que es el caso del $\text{CeNi}_{0.8}\text{Pt}_{0.2}$ en nuestra serie.

Estos estudios de resistividad deben ser complementados por las medidas magnéticas correspondientes para tener conclusiones más definitivas, sobre todo respecto a la variación o no de la importancia del efecto Kondo y la reducción o no de los momentos. Así mismo, serían convenientes estudios de difusión inelástica de neutrones para la determinación de los niveles de campo cristalino o la posible variación del esquema de CC con la introducción de lantano.

Para tener una visión global de cuales han sido hasta el momento los compuestos estudiados en el sistema $\text{Ce}_y\text{La}_{1-y}\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$, se presenta en la figura 7.15 un cuadro resumen de los mismos.

Muy recientemente parece observarse entre los especialistas^(131,132) una tendencia a considerar "efectos de coherencia" en compuestos "redes Kondo" para explicar algunos de estos comportamientos.

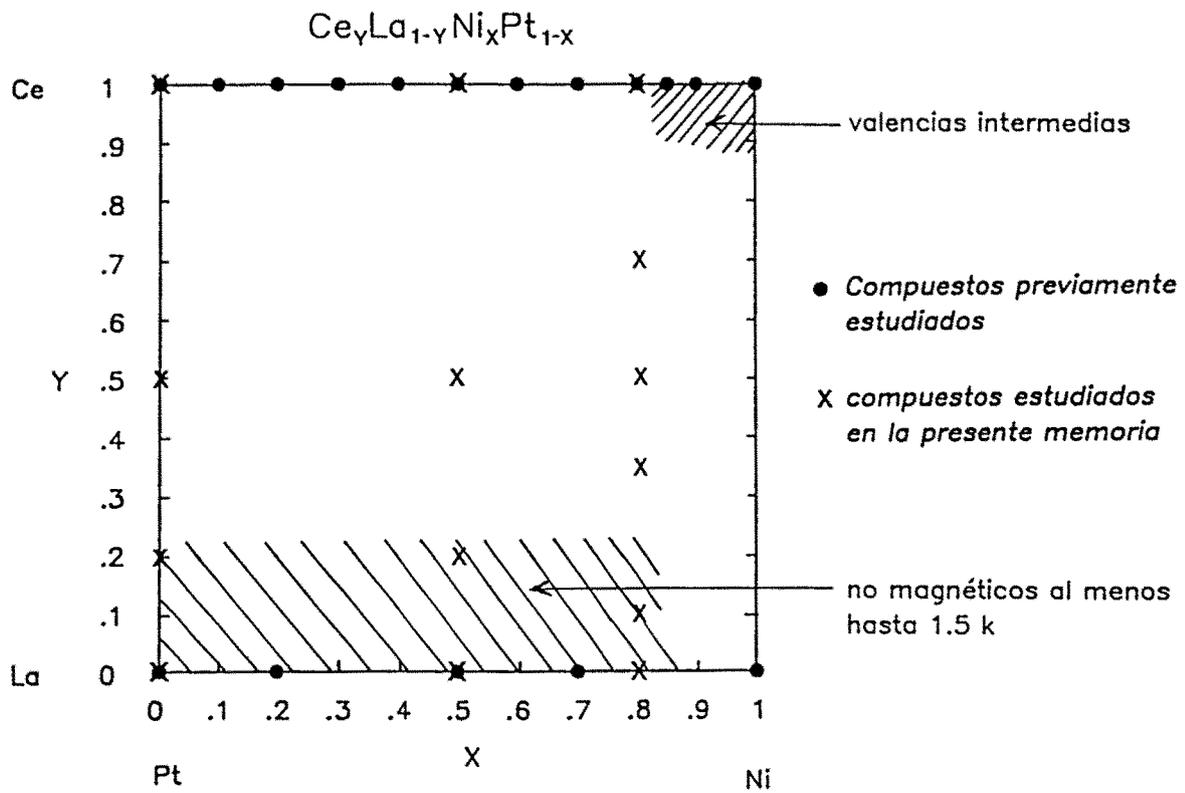


FIGURA 7.15

Compuestos de la serie $Ce_yLa_{1-y}Ni_xPt_{1-x}$ estudiados hasta el presente

CAPITULO 8

COMPUESTOS AMORFOS $[\text{Co}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_x]_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$

Los compuestos amorfos constituyen un tipo de materiales distintos a los estudiados en los capítulos precedentes, tanto por su estructura como por sus propiedades en general. Particularmente, los constituidos a base de Fe, Co y Ni están siendo objeto de una gran atención en los últimos años por sus interesantes propiedades, tanto desde el punto de vista científico como tecnológico, como se ha señalado en la introducción de esta memoria. Las pequeñas variaciones que se obtienen, normalmente, en la dependencia térmica de la resistividad de estos materiales, hace que nuestro dispositivo experimental sea muy adecuado para este tipo de medidas.

Desde el punto de vista científico, las medidas de resistividad en estos materiales nos podrán dar, a priori, información respecto a los cambios en el orden de corto alcance como función de la composición, así como de los cambios estructurales que se produzcan (cristalización, etc), Por otro lado los efectos de interacciones entre iones magnetógenos y su relación con los electrones de conducción, pueden reflejarse en la variación térmica de la resistividad.

8.1- ANTECEDENTES

Los trabajos sobre medidas de resistividad en amorfos cristalinos se han incrementado recientemente de manera notable. En la excelente

monografía de F.E. Luborsky sobre amorfos ferromagnéticos⁽⁸⁾ se señalan algunos estudios de resistividad en $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ pero no se presenta ningún estudio sistemático de estas series. En concreto respecto al sistema $[\text{Co}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_x]_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$, no se disponen hasta el momento de resultados de resistividad completos. Sin embargo este tipo de series han sido estudiadas bajo otros diferentes aspectos. En concreto en el año 1983 fueron estudiadas las propiedades de anisotropía inducida por templado bajo tensión en la serie $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ ⁽¹³³⁾. En el año 1985 aparecieron tres nuevos trabajos sobre esta misma serie⁽¹³⁴⁻¹³⁶⁾ en los que se sustituía el 50% de Fe por Ni: $[\text{Co}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_x]_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$. En el primero de ellos se determinan los coeficientes de la magnetostricción de saturación, en el segundo se estudiaba el orden de corto alcance mediante la anisotropía magnética, mientras que el objetivo del tercero era ver la influencia del Ni en la posibilidad de producir anisotropía magnética por templado bajo tensión. En este último también se daban algunos datos obtenidos a partir de medidas de resistividad a altas temperaturas, como son la temperatura de cristalización T_x y la bajada relativa de la resistividad desde el estado amorfo al cristalino.

En vista de lo anterior hemos considerado que un estudio sistemático de la variación térmica de la resistividad entre 10 y 800 K puede aportar nueva información al conocimiento microscópico de estos compuestos, suponiendo además para nuestro grupo un primer paso en el estudio de este tipo de materiales.

8.2.- MEDIDAS DE RESISTIVIDAD

Las muestras, que nos han sido proporcionadas por el profesor J.M.

Barandiaran, fueron preparadas mediante el método de enfriado rápido sobre un único rodillo⁽¹¹⁾ tal como señalamos en el apartado 1.1.1, obteniendo cintas de aproximadamente 0.5 mm x 20 μm de sección y una gran longitud.

Para las medidas de la resistividad eléctrica entre 10 K y 300 K, realizadas en nuestro laboratorio, utilizamos pequeños trozos de cinta de aproximadamente 1.5 cm de longitud, ya que es la dimensión adecuada para los portamuestras descritos en el apartado 4.1.2. Un problema importante surge a la hora de calcular con precisión las secciones de las muestras, ya que va a ser principalmente el error en la sección el origen del error cometido en la determinación del valor absoluto de la resistividad. Los métodos convencionales, calibre y palmer, unicamente tienen una sensibilidad de 10 μm, lo cual da origen a errores del 50%. Otra forma de calcular las secciones es a partir de las densidades ξ ya conocidas⁽¹³⁷⁾, ver tabla 8.1. Así, determinando la longitud L y la masa M de un trozo de cinta, la sección media S será

$$S = M/(\xi L) \quad (8.1)$$

Teniendo en cuenta que la precisión de nuestra balanza es de 0.1 mgr y que la masa de 1 cm de cinta es aproximadamente 0.6 mgr, si queremos tener errores en la sección del orden del 2% necesitaremos utilizar cintas de aproximadamente 10 cm de longitud. Los valores medios de las secciones así obtenidos se muestran en la tabla 8.1. Al no ser la sección uniforme, es necesario calcular la resistividad a lo largo de la cinta completa. Por este motivo construimos un portamuestras, similar al utilizado en el criostato pero mucho mas largo, que nos permitió determinar con una buena precisión absoluta, del orden del 2.5 %, los valores de la resistividad a temperatura ambiente. Este error es menor que los típicos que aparecen en

la literatura y que pueden llegar hasta el 10%⁽¹³⁸⁾.

En nuestro laboratorio de Física del Estado Sólido de la Universidad de Cantabria nos hemos centrado en las medidas de resistividad entre 10 K y 300 K, completándolas hasta 800 K, con los datos suministrados por J.M. Barandiaran y O.V. Nielsen, para hacer un análisis completo en todo el rango de temperaturas. Debemos señalar a este respecto que en el momento actual ya disponemos en nuestro laboratorio de la posibilidad de realizar estas medidas mediante un método similar al de bajas temperaturas descrito en el capítulo 2.

En la figura 8.1 se presenta la variación térmica de la resistividad entre 10 K y la temperatura ambiente. Las resistividades a altas y bajas temperaturas han sido normalizadas a temperatura ambiente con los valores obtenidos para 10 cm de cinta (con mayor precisión) como acabamos de describir. En la figura 8.2 puede apreciarse la continuidad de las medidas a altas y bajas temperaturas al estar representada la resistividad entre 200 y 900 K.

8.3- ANALISIS DE LOS RESULTADOS

8.3.1- General

La bajada brusca de la resistividad a altas temperaturas es debida a la cristalización de la cinta amorfa. Es lógico que una misma composición en estado cristalino (estructura ordenada) tenga una resistividad menor que en estado amorfo (estructura desordenada). Así, la disminución de la resistividad en la fase de cristalización, nos va dando información del aumento del orden estructural. Por tanto las medidas de resistividad son

muy útiles para determinar fácilmente temperaturas de cristalización T_x (tabla 8.1). En estos compuestos la bajada de resistividad producida por la cristalización es de aproximadamente un 20 % del valor a temperatura ambiente⁽¹³⁶⁾.

A diferencia de lo que ocurre en T_x , en la temperatura de Curie, tabla 8.1, solamente se observa un pequeño cambio de pendiente en algunos compuestos que contienen poco Co. Este hecho evidencia la menor importancia de la contribución magnética comparada con los efectos de desorden estructural.

En el análisis de las curvas completas podemos distinguir tres zonas

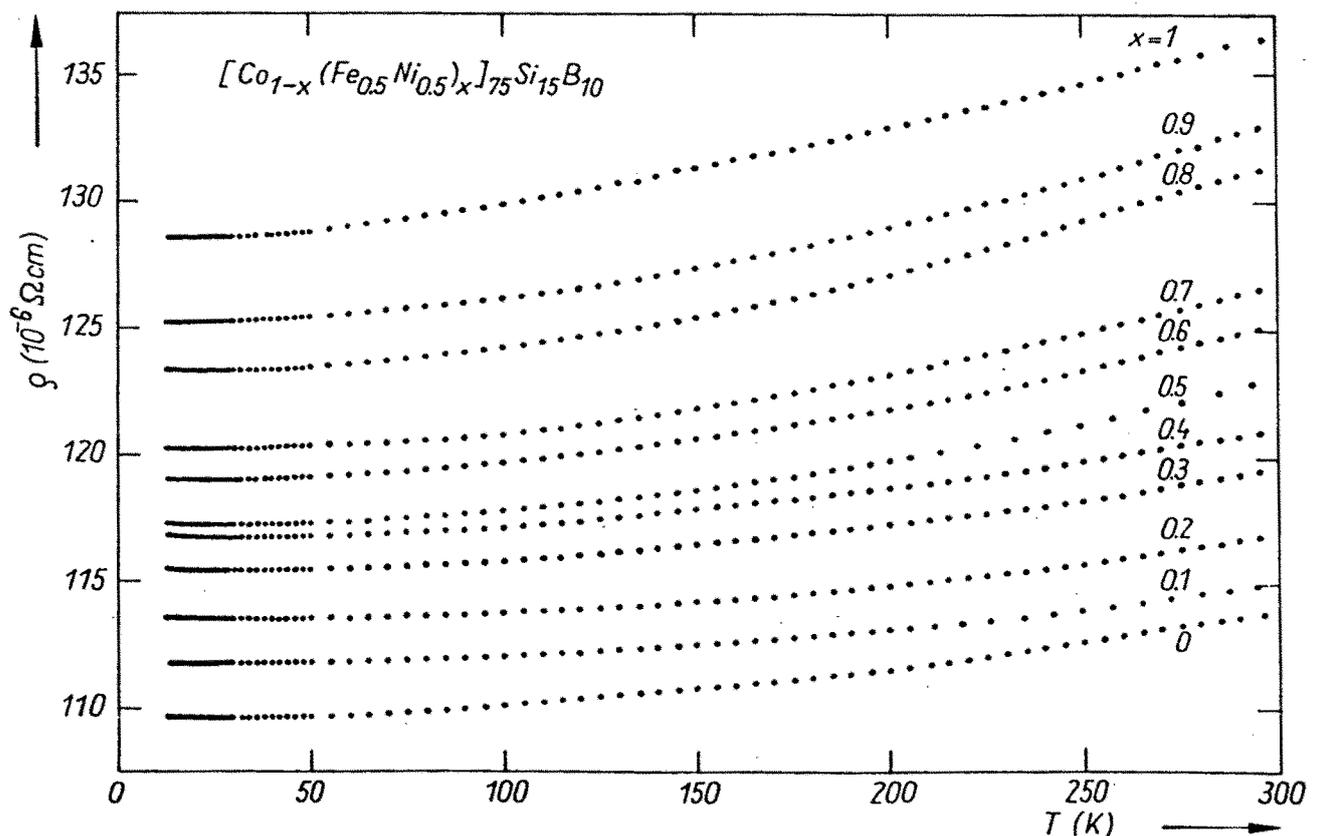


FIGURA 8.1

Variación térmica de la resistividad entre 10 K y 300 K.

x	ξ (gr/cm ³)	S (mm ²)	A	-B	α (10 ⁻⁴ K ⁻¹)	α^*	b (10 ⁻⁴ $\mu\Omega$.cmK ⁻²)	$\theta_D^{*)}$ (K)	$\theta_D^{**)}$
1	7.51	.0103	129	0.03	2.86	0.93	132	490(+70)	160
0.9	7.60	.0084	125	0.04	2.83	0.93	0.95	650	215
0.8	7.70	.0102	123	0.04	2.77	1.17	0.97	620	262
0.7	7.79	.0095	120	0.02	2.81	----	0.76	780	---
0.6	7.89	.0086	119	0.05	2.70	---	0.73	780	---
0.5	7.98	.0111	118	0.10	2.53	---	0.69	750	---
0.4	8.08	.0108	117	0.11	2.37	---	0.53	880	---
0.3	8.17	.0101	116	0.08	2.34	---	0.52	890	---
0.2	8.27	.0099	114	0.07	1.93	---	0.40	970	---
0.1	8.36	.0092	112	0.01	1.75	---	0.38	870	---
0	8.46	.0103	110	0.07	1.84	---	0.49	700	---

TABLA 8.1

Dependencia con la composición de la densidad (ξ), sección media (S) y los diferentes parámetros que ajustan la resistividad. Bajas temperaturas: $\rho = A + B \ln T$, Temperaturas intermedias: $\rho = a + b T^2$ y altas temperaturas: $\rho = \rho(T_0) \cdot (1 + \alpha (T - T_0))$.

*) θ_D está calculada con los valores α a 300 K.

***) θ_D está calculada con los valores α^* a 650 K.

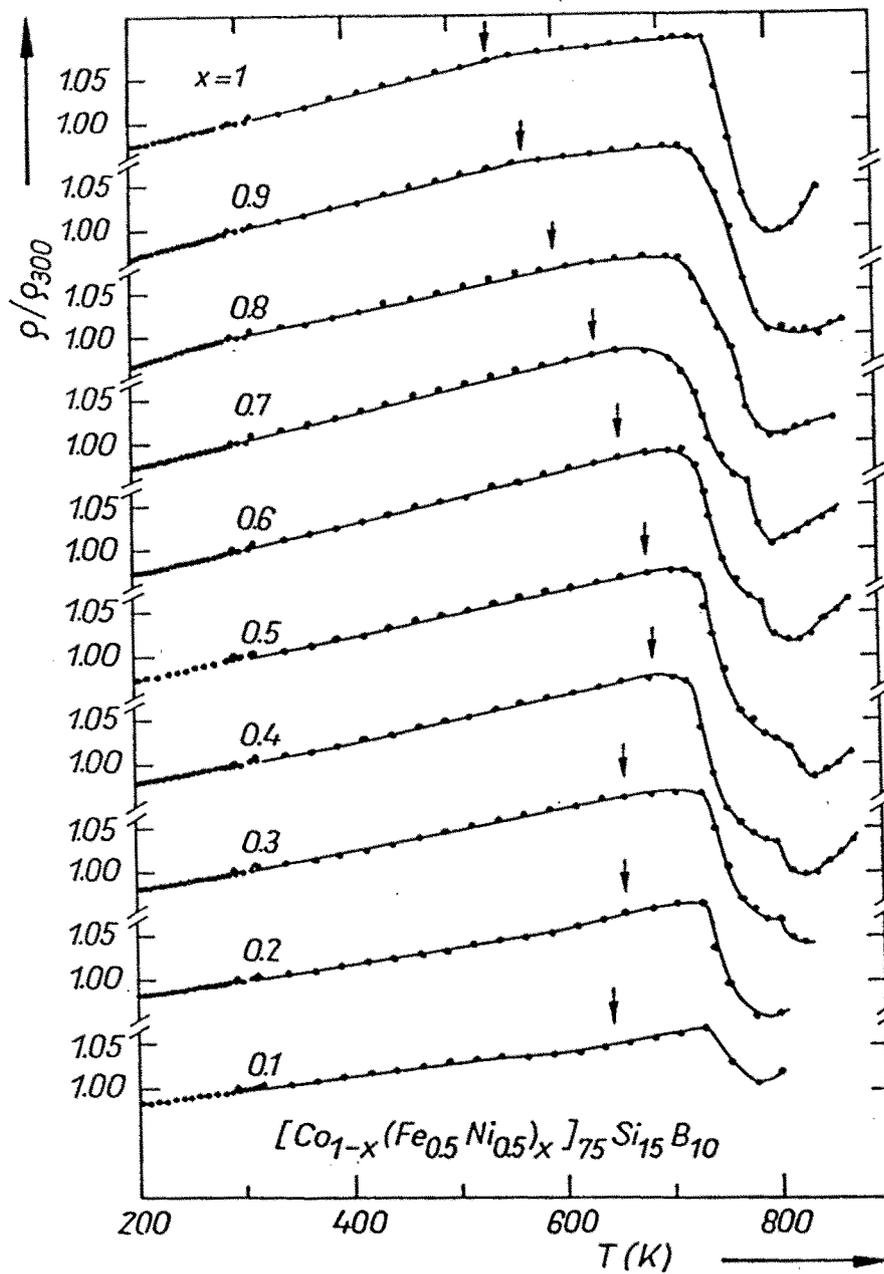


FIGURA 8.2

Variación térmica de la resistividad reducida entre 200 y 800 K. Las flechas indican las temperaturas de Curie.

diferenciadas⁽⁶⁸⁾:

- a) Una variación lineal por encima de 200 K con un coeficiente de temperatura $\alpha = (1/\rho) (d\rho/dT)$ positivo.
- b) Un mínimo a bajas temperaturas, aproximadamente 30 K
- c) Una zona de transición a temperaturas intermedias

Estas tres zonas se pueden ajustar a tres expresiones diferentes que siguiendo el mismo orden son

- a) $\rho = a + bT$ equivalente a $\rho = \rho(T_0)(1 + \alpha(T - T_0))$
- b) $\rho = A + B \ln T$
- c) $\rho = a + bT^2$

Como ejemplo de los buenos acuerdos con estos ajustes en la figura 8.3 presentamos éstos para el compuesto con $x = 0.3$. Los parámetros mas representativos de los diferentes ajustes se dan en la tabla 8.1 para todos los compuestos. Mas adelante se discutirá el significado de estos comportamientos.

8.3.2- Bajas temperaturas

El mínimo a bajas temperaturas y la conducta logarítmica de la resistividad son hechos comunes en los compuestos amorfos⁽¹³⁹⁾; sin embargo su origen aún no es entendido claramente, unos autores lo relacionan con efectos magnéticos tipo Kondo^(44,45), mientras que otros lo achacan a fenómenos estrictamente estructurales⁽⁴⁶⁾, al haber aparecido en algunos amorfos no magnéticos. Otros concluyen que el origen puede provenir de ambas causas simultáneamente⁽⁴⁵⁾.

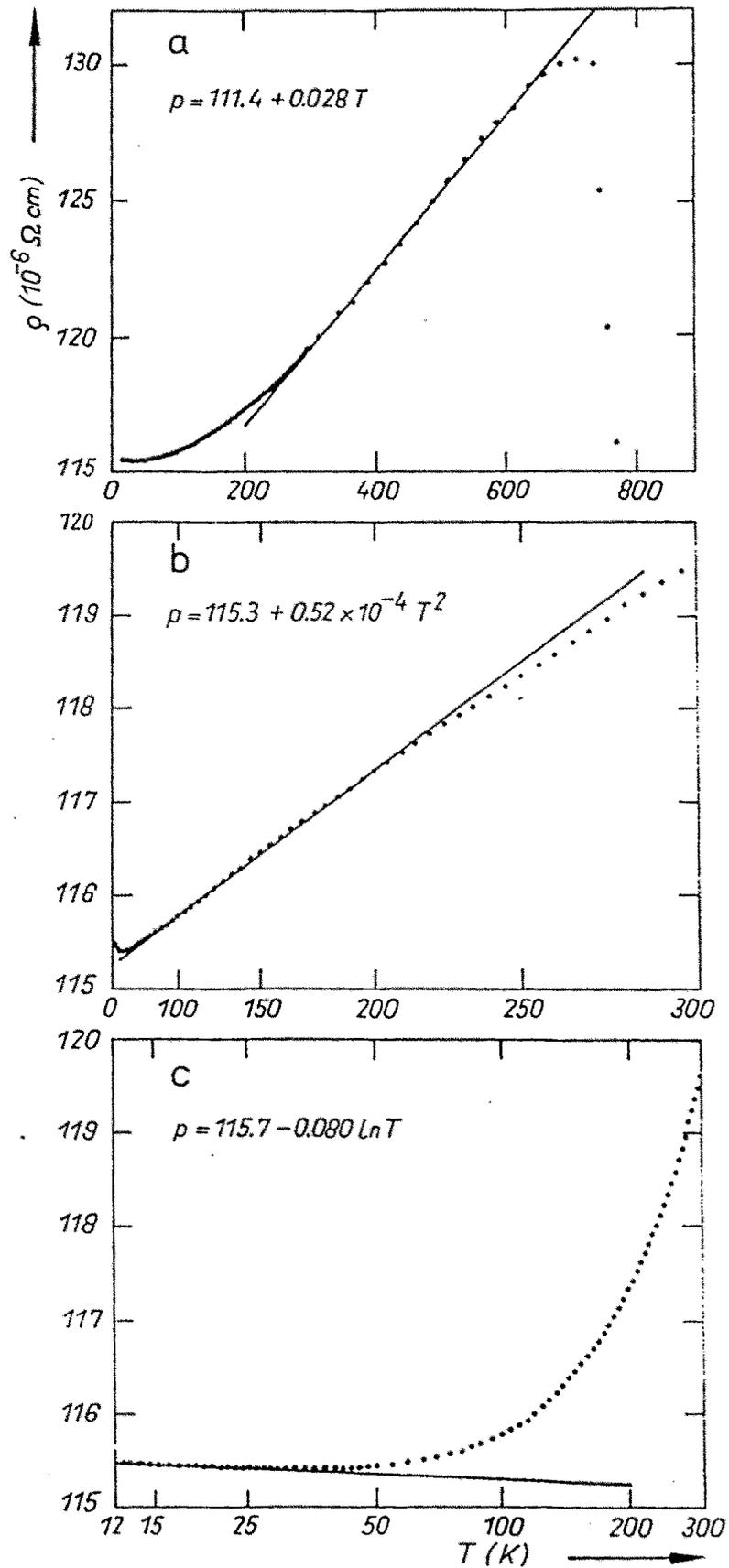


FIGURA 8.3

Ajustes a diferentes leyes en tres zonas distintas de temperaturas para el compuesto $[\text{Co}_{0.7}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{0.3}]_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$

Como hemos visto en el capítulo anterior, el mínimo en la resistividad debido al efecto Kondo en compuestos red Kondo aparece justo por encima de la temperatura de orden. Si un material no magnético como el Cu se dopa con impurezas magnéticas de Fe, aparece el mínimo típico de un efecto Kondo impureza⁽¹⁴⁰⁾.

Estos compuestos amorfos son ferromagnéticos y por lo tanto es sorprendente la aparición del mínimo por debajo de la temperatura de orden. En la figura 8.4 se muestra la variación de las temperaturas de cristalización, Curie y del mínimo de la resistividad en función de la composición. Se puede observar una evolución similar de las dos últimas temperaturas. Por otro lado, las temperaturas de cristalización, relacionadas de alguna manera con las características estructurales, son prácticamente independientes de la composición. Este hecho sugiere que el comportamiento de la resistividad a bajas temperaturas tenga alguna relación con las interacciones que originan el magnetismo en estos compuestos.

La resistividad residual ρ_r puede ser tomada como el parámetro A en el ajuste a bajas temperaturas ($\rho = A + B \ln T$), o como la resistividad del mínimo. Ambos criterios dan valores muy cercanos. Los altos valores de ρ , del orden de $120 \mu\Omega \times \text{cm}$ (ver tabla 8.1), son típicos de materiales con alto grado de desorden. Las resistividades residuales y las estimadas a temperatura ambiente (fig. 8.5) muestran una variación similar en función de la composición, incrementándose de forma continua al aumentar el contenido de FeNi. La regla de Nordheim, para compuestos binarios, predice un máximo en la resistividad residual cuando el desorden composicional pasa por un máximo. En nuestro caso, el compuesto que contiene solamente Co como átomo metálico, muestra la resistividad residual mas baja como corresponde

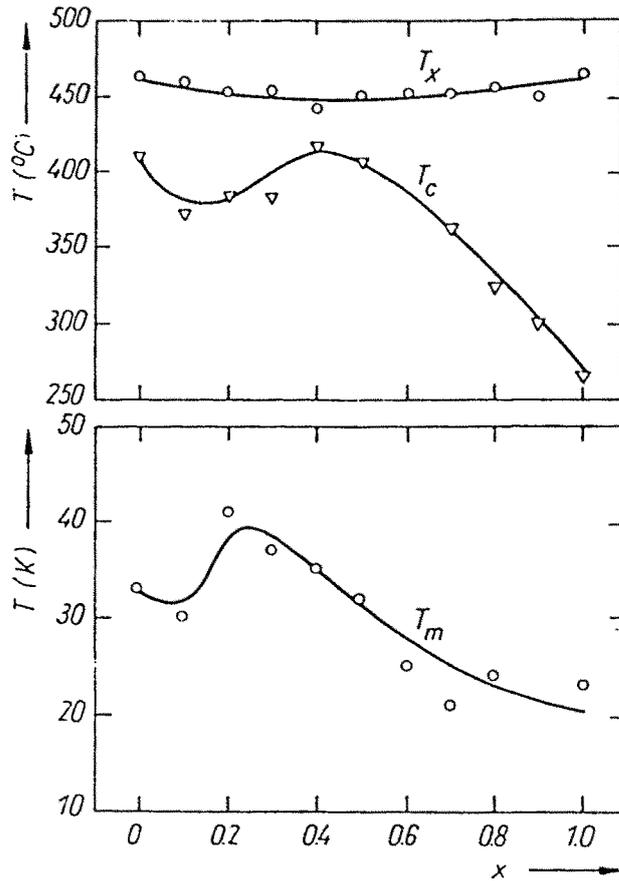


FIGURA 8.4

Temperaturas de cristalización (T_x), temperaturas de Curie (T_c), y temperatura del mínimo de la resistividad ρ_m en función de la composición

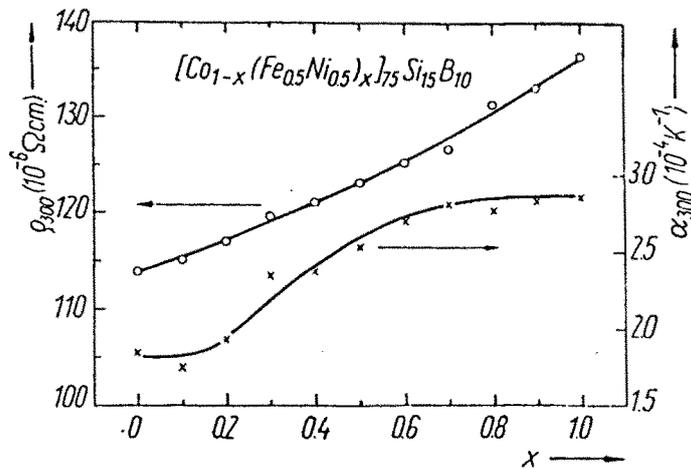


FIGURA 8.5

Variación con la composición de la resistividad a temperatura ambiente (ρ_{300}) y el coeficiente térmico de la resistividad ($\alpha_{300} = \frac{1}{\rho_{300}} \cdot \frac{d\rho}{dT}$)

al mas bajo desorden composicional. De acuerdo con esta regla se podría esperar un máximo para $x = 0.3$, que corresponde al mayor desorden composicional. Sin embargo este máximo no es observado, probablemente como consecuencia de un aumento del orden topológico (a corto alcance)⁽¹³⁵⁾ y/o los efectos magnéticos que varían con la composición.

8.3.3- Altas temperaturas

A temperaturas por encima del mínimo, la resistividad sigue una ley en T^2 hasta aproximadamente 200 K. Para temperaturas mas altas se observa una variación lineal. La dependencia con la composición del coeficiente térmico $\alpha = (1/\rho)(d\rho/dT)$ a 300 K está representada en la figura 8.5. La generalización de la teoría de Ziman para metales líquidos^(42,141) predice una variación en T^2 para $T < \theta_D$ y en T para $T > \theta_D$. Dicha teoría unicamente tiene en cuenta la interacción electrón-fonón.

Para la contribución magnética se han propuesto leyes en $T^{3/2}$ (47/49). En nuestro caso no se encuentran leyes de este tipo, pudiendo unicamente tener este tipo de variación algunos rangos de temperatura muy pequeños. Esto nos indica que en nuestros compuestos la dispersión magnética no es la principal contribución a la resistividad. Algunos autores encuentran dependencias en T^2 para la interacción electrón-magnón⁽⁴⁸⁾ pero logicamente este tipo de contribución no podría ser distinguida de la no magnética.

De acuerdo con la teoría extendida de Ziman, la transición de la ley en T^2 a la conducta lineal se espera que ocurra alrededor de la temperatura de Debye de cada compuesto. Entonces la temperatura de Debye puede ser estimada por la expresión⁽¹⁴²⁾

$$\theta_D = (\pi^2/6) \cdot (b'/b) = (\pi^2/6) \cdot (\alpha_{300} \rho_{300}/b) \quad (8.2)$$

donde b' y b son las pendientes encontradas según leyes lineales y cuadráticas respectivamente; dichos parámetros se muestran en la tabla 8.1 junto con las temperaturas de Debye deducidas. Se puede observar que estas últimas son sucesivamente grandes, y bastante mayores que las encontradas en los amorfos $\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x$ (142,143). Este hecho puede estar relacionado con una no despreciable contribución magnética a 300 K. De hecho si tomamos el coeficiente térmico α , para temperaturas superiores a las de Curie, donde la contribución magnética, de existir, será constante, se obtiene una importante disminución de la θ_D . Por ejemplo para $x = 0.9$ $\alpha^* = 0.93 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ y $\theta_D = 215 \text{ K}$ (ver tabla 8.1). Este análisis no puede ser extendido a los compuestos con $x \leq 0.7$, ya que poseen un rango paramagnético muy corto antes de la cristalización.

8.4.- DISCUSION Y CONCLUSIONES

El comportamiento general de la resistividad de los compuestos $[\text{Co}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_x]_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ es similar al encontrado en otras cintas amorfas (69). A altas temperaturas la teoría extendida de Ziman explica cualitativamente el comportamiento experimental. Sin embargo las temperaturas de Debye obtenidas de esta teoría con coeficientes térmicos a 300 K son muy altas, como consecuencia de las contribuciones magnéticas. Cuando determinamos α por encima de la temperatura de Curie se obtienen valores más realistas, ya que en este rango la contribución magnética ha de ser constante.

La variación que presenta la temperatura del mínimo se asemeja a la que sigue la temperatura de Curie, lo cual puede indicar un origen magnético en el mínimo observado. De esto se deduce que en estos compuestos la contribución magnética no es despreciable y por lo tanto no debe ser ignorada. No obstante obtener la variación precisa de esta contribución es difícil, debido al poco rango paramagnético y por que las leyes que las gobiernan son muy similares a las de la contribución fonónica.

Además, los efectos de desorden son mucho mas grandes que los magnéticos, como se deduce de la fuerte disminución de la resistividad por encima de la temperatura de cristalización. El desorden composicional es el principal responsable de la variación de la resistividad residual con el contenido de Co, aunque también deben jugar un no despreciable papel los efectos topológicos o de orden a corto alcance.

Este trabajo, que es el primero que nuestro grupo realiza en este campo, nos ha permitido ver el amplio campo tanto experimental como teórico que existe en el estudio de la resistividad en materiales amorfos metálicos. Así, ya hemos iniciado medidas en la serie $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$, en la cual la diferencia entre la temperatura de orden y la de cristalización es mucho mas grande.

Los estudios tanto de difracción de RX como de difracción de neutrones pueden aportarnos también datos importantes para el análisis de la resistividad.

COMENTARIOS FINALES

Con el trabajo que hemos desarrollado, presentado en esta memoria, pretendíamos, como ya se ha indicado en la introducción, dotar a nuestro laboratorio de un método experimental que nos permita el análisis de las propiedades físicas de materiales metálicos. Así, se ha puesto a punto un dispositivo para medidas de resistividad que nos proporciona resultados de gran precisión y muy fiables, que nos ha posibilitado el análisis de diferentes fenómenos que presentan una amplia gama de nuevos materiales.

La influencia de la geometría de las muestras y disposición de los contactos ha sido analizada mediante un método de análisis numérico, que resulta particularmente interesante cuando se aplica a muestras monocristalinas anisótropas.

De la gran variedad de fenómenos que pueden ser estudiados con la resistividad hemos seleccionado cuatro temas cuyos resultados han sido discutidos en su capítulo correspondiente.

Excepto el estudio de las RPt, que puede considerarse un tema cerrado en cuanto a la serie en particular, que no respecto a la validez del análisis para otras series semejantes, los demás son temas abiertos para una continuidad de los estudios. Así en los compuestos $RM_2M'_2(RNi_2Si_2)$ serían necesarias nuevas medidas de resistividad en muestras con la misma estructura, en orden a una mejor comprensión de la relación estructura

magnética resistividad a bajas temperaturas.

El problema de la competición entre las interacciones Kondo y el orden magnético es un tema apasionante, pues en principio, como se ha señalado, la introducción de T_K conduce a resultados que contradicen las teorías hasta el momento desarrolladas.

En cuanto a los materiales amorfos, el campo es inmenso y a nuestro juicio falta hasta el momento de una sistemática, en lo referente a la resistividad, que nos permita entender los fenómenos que ocurren.

Por todo ello pensamos que queda un gran esfuerzo a realizar por nuestro grupo, tanto para una mejor comprensión de los problemas expuestos como en cuanto a la puesta a punto de nuevas experiencias complementarias en nuestro laboratorio.

APENDICE.

PROGRAMAS UTILIZADOS EN LA REALIZACION DE ESTA MEMORIA

Para la realización de esta memoria ha sido necesaria la creación de una serie de programas, parte de los cuales se encuentran en lenguaje FORTRAN 77 (ordenador MV-10000), estando la gran mayoría en lenguaje BASIC 2.0 (HP 9816). En la tabla A.1 se enumeran los mas importantes, con el lenguaje en que están escritos y el número de líneas que ocupan. Posteriormente especificaremos las funciones de cada uno de ellos.

<u>Nombre</u>	<u>Lenguaje</u>	<u>Nº de líneas</u>
ORTO	BASIC 2.0	210
RESIG	BASIC 2.0	429
GRAFICAS	BASIC 2.0	954
GEOME	BASIC 2.0	160
EFINIVT4	BASIC 2.0	1038
EFINIVT4F	FORTRAN 77	375
MOCAC	FORTRAN 77	548
SUMA	BASIC 2.0	319
SUMAF	FORTRAN 77	114
AUTOMATICO	BASIC 2.0	340

TABLA A.1.- Lista de los programas utilizados en la realización de esta memoria

ORTO

Este programa nos permite indexar diagramas de difracción de RX o neutrones, para compuestos ortorrómbicos, calculando los parámetros de malla correspondientes. Está estructurado en dos partes que se pueden ejecutar separadamente. La primera resuelve los parámetros de malla a partir de las posiciones de tres picos conocidos. En la segunda se calculan los ángulos de todos los picos permitidos por la malla, (P,I, F o C) y por los elementos de simetría espaciales, ordenándolos de menor a mayor ángulo.

RESIG

El objetivo de este programa es todo lo relacionado con la determinación de resistividades fonónicas a partir de la ecuación de Gruneisen-Bloch (2.12), principalmente el cálculo de la θ_R correspondiente a una curva experimental dada. La integral de la ecuación (2.12) la resuelve numericamente.

Para determinar los valores de θ_R y C en una primera aproximación utilizamos el primer método de los sugeridos por Kelly y MacDonald⁽¹⁹⁾: a partir de la ρ_f experimental a dos temperaturas dadas y mediante sucesivas aproximaciones se llega a los valores de θ_R y C que hacen que la ρ_f teórica pase por dichos puntos. Este proceso lo repetimos para pares de valores de ρ_f situados a distintas temperaturas. Obtenemos así una colección de θ_R y C, cada una de las cuales ajusta exactamente una zona determinada de la curva.

Partiendo ya de unos valores de θ_R y C aproximados, procedemos a

realizar un ajuste completo de todos los puntos experimentales, variando dichos valores hasta que hacemos mínima la función de error R definida como

$$R = 100 \sum_{i=1}^N | \rho_{fi} (\text{exp.}) - \rho_{fi} (\text{teo.}) | / \sum_{i=1}^N \rho_{fi} (\text{exp.}) \quad (\text{A.1})$$

La buena variación de los parámetros nos la determina la subrutina GRAD, que se basa en el método dado por Bevington⁽¹⁴⁴⁾, consistente en calcular el gradiente del parámetro de error, en una hipersuperficie de n dimensiones (en este caso n=2). Una vez calculado sigue esa dirección en pequeños saltos hasta que R llega a un mínimo (según esa dirección). Cada vez que se ejecuta la subrutina determina un nuevo gradiente, tomando como partida el punto de mínimo anterior. Así, el camino seguido por los parámetros se asemeja a una línea quebrada. El programa se detiene cuando no hay ninguna dirección en la que R sea menor.

GRAFICAS

El programa GRAFICAS se encarga del manejo de ficheros de datos, tratamiento de los mismos y su representación gráfica.

Las subrutinas que posee con las correspondientes funciones son:

- LECES. Crea ficheros, lee y escribe datos. Permite borrar o insertar datos intermedios. Intercala datos de distintos ficheros en otro dado.

- AJUSTE. Realiza un ajuste por mínimos cuadrados de una curva, o parte de la misma, a un polinomio de grado n. El valor máximo de n únicamente está limitado por la memoria del ordenador, siendo el utilizado

normalmente por nosotros de 10.

- DERIVADA. Calcula la derivada de cualquier orden de una curva. En cada punto de la curva toma un número de puntos anteriores y posteriores prefijados y los ajusta a un polinomio de orden también prefijado por nosotros. Conocidos los coeficientes del polinomio, calculamos la derivada del orden deseado. También se puede lograr esto mismo realizando varias derivadas de menor orden sucesivas.

- RESTA. Resta dos curvas cualesquiera punto a punto (cuando coinciden las coordenadas x) o ajustando una de ellas o ambas a un polinomio y restando los ajustes correspondiente. Estos ajustes también se pueden realizar por tramos.

- GRUNEISEN. Para una constante C y una temperatura de Debye dada, nos representa la resistividad fonónica correspondiente calculada mediante la ecuación de Gruneisen-Bloch. También nos resta esta contribución fonónica a cualquier curva experimental, lo que nos permite determinar la resistividad magnética.

- GRAFICAS. Representa en pantalla, impresora o ploter una o varias curvas almacenadas en los ficheros o calculadas por cualquiera de las subrutinas anteriores.

Existen dos versiones de este programa que unicamente se diferencian en que a la hora de representar las curvas lo hacen en las escalas (x^2, y) y $(\ln x, y)$.

GEOME

Determina la relación entre la resistividad aparente y la real para muestras paralelepípedicas mediante el metodo analítico expuesto en la sección 3.2. La disposición de los contactos pueden ser una de las descritas anteriormente en dicha sección (ver figuras 3.2 y 3.3).

EFINIVT4

Al igual que el programa GEOME, determina la relación entre la resistividad aparente y la real para muestras paralelepípedicas, pero mediante el método de los elementos finitos descritos en la sección 3.3. La disposición de los contactos puede ser la descrita en dicha sección u otra cualquiera.

También puede representar en pantalla, impresora o ploter las curvas equipotenciales así como las líneas de corriente en cualquier plano del interior o de la superficie de la muestra.

En el caso de muestras con anisotropía uniaxial determina los valores de ρ_a / ρ_r en la dirección del eje de anisotropía y del plano base, en función del cociente de las resistividades reales (ρ_r) a lo largo de dichas direcciones.

En muestras con anisotropía en las tres direcciones del espacio, a partir de las resistividades experimentales a lo largo de cada una de las direcciones y mediante aproximaciones sucesivas, nos determina la resistividad real de cada dirección.

EFINIVT4F

Es el equivalente en FORTRAN 77 del programa EFINIVT4, con dos diferencias. Al tener el ordenador MV-10000 mas memoria, tiene la ventaja de poder dividir la muestra en un mayor número de nudos $121 \times 17 \times 11$. Por el contrario, dicho ordenador no tiene capacidad gráfica y por tanto no podemos obtener gráficas con él.

MOCAC

Calcula los parámetros de Campo Cristalino V_n^m y B_n^m para un compuesto dado, determinando los niveles que origina con los correspondientes vectores propios. Finalmente nos proporciona el cociente entre la resistividad magnética reducida por el campo cristalino y la resistividad magnética "de saturación" (ρ_m/ρ_{m0}) en función de la temperatura. Si se desea puede sumar al hamiltoniano de CC un hamiltoniano Zeeman para determinar la dirección de fácil imanación a 0 K (nivel fundamental).

El hamiltoniano de CC lo calcula a partir e los B_n^m y los elementos de matriz M_{ij} de los operadores de Stevens. La subrutina REMPI es la encargada de calcular dichos elementos de matriz.

SUMA

Este programa realiza el sumatorio de la función oscilante de Ruderman-Kittel

$$F(x) = (x \cos x - \sin x) / x^4 \quad \text{con } x = 2 K_F R_{ij} \quad (\text{a.2})$$

con R_{ij} la distancia entre los iones magnetógenos i j , para todos los iones situados dentro de una esfera de radio R centrada en el ión de referencia. Además puede considerar que esta esfera contiene a una serie de esferas concéntricas de radios R_i cada vez menores y calcular el valor del sumatorio en el interior de cada una de estas esferas. Así podemos ver la evolución del sumatorio en función del radio considerado, pudiendo apreciar su convergencia o no. El valor del sumatorio en función del radio lo puede representar en pantalla impresora o ploter.

SUMAF

Es similar al SUMA pero en FORTRAN 77. Se diferencia en que no calcula el sumatorio en función del radio, pero tiene la ventaja de que puede utilizar radios mayores y por tanto determinar con mayor precisión el valor del sumatorio.

AUTOMATICO

La función de este programa es la de controlar y realizar las medidas de resistividad. La toma de datos se produce a través de interfases IEE. Como ya hemos señalado en el apartado 4.1.2, en cada punto experimental toma simultáneamente los datos de temperatura, intensidad y voltaje, representando directamente en pantalla la resistividad en función de la temperatura y grabando los datos posteriormente en disco. El programa nos

permite cambiar la escala de representación en cualquier intervalo entre dos medidas. Constantemente aparecen en pantalla la temperatura de la muestra y el tiempo transcurrido desde la última medida. La orden de toma de datos la puede dar el propio programa (estado automático) o el operador (estado manual). En cualquier instante se puede pasar de un estado a otro. Cuando funciona en estado automático, entre dos medidas programadas, el operador puede ordenar la realización de medidas intermedias.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- "Rare Earth Information Center News", Ed. por Iowa St. University 4 numeros por año.
- 2.- P. Potier, Journal de Physique, C5, 40, (1979)
- 3.- C.M. Lundin, Journal de Physique, C5, 40 (1979)
- 4.- R.W. Timme and W. Meeks, Journal de Physique, C5 , 40, (1979)
- 5.- J.P. Haberer and H. Lemaire, Journal de Physique, C5, 40 (1979)
- 6.- "Proceedings of the workshop on Nd-Fe Permanent magnetes", Ed. por I.V. Michell, Bruselas, (1985)
- 7.- "Proceedings of the international conference on anomalous rare earths and actinides", en J. of Mag. Magn. Mat. 63,64, (1987)
- 8.- "Ferromagnetics materials", E.P. Wohlfarth, North-Holland, (1980):
F.E. Luborsky "Amorphous Ferromagnets", Vol. 1 ,p. 471
- 9.- J.W. Biesterbos, Journal de Physique, C5, 40 (1979)
- 10.- H.S. Chen (Rev.) Rep. Prog. Phys. 43, 355 (1980)
- 11.- V. Madurga, E. Ascasibar, J.M. Gonzalez, M. Morala, A. Garcia-Escorial, J.A. Peces and O.V. Nielsen, An. Fis. B. 79, 82 (1983)
- 12.- "Handbuch der Physik".Vol. 19, Ed. por S. Flugge. Springer-Verlag (1956)
- 13.- "Methods of experimental physics",Vol. 6, Ed. por K. Lark-Horovitz and V.A. Johnson. Academic Press (1959)
- 14.- G.T. Meaden, "Electrical Resistance of Metals", Plenum Press (1965)
- 15.- W.R. Runyan, "Semiconductor measurements and instrumentation", Chap. 3, Tex. Inst. Series. Ed. Mac Graw Hill. New York (1975)
- 16.- J. Bessa Sousa, C. L. Serpa Rosa, P. A. P. Oliveira Lopes y A. J. Rodrigues Pinto. Anais da Faculdade de Ciencias do Porto, 63, 35 (1982)
- 17.- J.M. Ziman, "Electrons and Phonons". Oxford University Press (1960)
- 18.- A. Haug, "Theoretical Solid State Physics". Pergamon Press,Vol. 2, (1972)
- 19.- F.M. Kelly and D.K.C. MacDonald. Canadian Journal of Physics, 31, 147, (1953)
- 20.- E.Gratz and M.J. Zuckermann, In "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", North-Holland, Vol. 5 (1982)
- 21.- B.R.Coles, Advan. Phys. (Phil. Mag. Suppl.), 7, (8), 40, (1958)
- 22.- N.F. Mott, Proc. Roy. Soc. (London) A 153, 699, (1936)
- 23.- T. Kasuya, Prog. Theor. Phys., 16, 58 (1956)
- 24.- P.G. de Gennes and J. Friedel, J. Phys. Chem. Solids.,4, 71 (1958)
- 25.- A.J. Dekker, J. Appl.Phys. 36, 906 (1965)
- 26.- T. Kasuya, Prog. Theor. Phys., 22, 227 (1959)
- 27.- N.V. Volkenshtein y col., Phys. Stat. Sol. (b), 57, 9 (1973)
- 28.- T. Mannari, Prog. Theor. Phys., 22, 227 (1959)

- 29.- T. Van Peski-Tinbergen and A.J. Dekker, *Physica* 29, 917 (1963)
- 30.- H. Yamada and S. Takada, *Prog. Theor. Phys.*, 52, 1077 (1974)
- 31.- A.R. MacKintosh, *Phys. Lett.*, 4, 140 (1963)
- 32.- B. Coqblin, "The Electronic Structure of Rare-Earth Metals and Alloys: the Magnetic Heavy Rare-Earths". Academic Press (1977)
- 33.- A.R. MacKintosh, *Phys. Rev. Lett.*, 9, 90 (1962)
- 34.- H. Miwa, *Prog. Theor. Phys.*, 28, 208 (1962)
- 35.- H. Miwa, *Prog. Theor. Phys.*, 29, 477 (1963)
- 36.- R.J. Elliott and F.A. Wedgwood, *Proc. Phys. Soc.*, 81, 486 (1963)
- 37.- J.M. Ziman, *Phil. Mag.*, 6, 1013 (1961)
- 38.- P.K. Leung, J.G. Wright, *Phil. Mag.*, 30, 185 (1974) a
30, 995 (1974) b
- 39.- T.E. Faber, J.M. Ziman, *Phil. Mag.*, 11, 153 (1965)
- 40.- R. Evans, D.A. Greenwood and P. Lloyd, *Phys. Lett. A* 35, 57 (1971)
A 38, 151 (1972)
- 41.- A.K. Sinha, *Phys. Rev. B* 1, 4541 (1970)
- 42.- S.R. Nagel, *Phys. Rev. B* 16, 1964 (1977)
- 43.- R.A. Craven, C.C. Tsuei and R. Stephens, *Phys. Rev. B* 17, 2206 (1978)
- 44.- S.R. Nagel, *Phys. Rev. Lett.*, 41, 990 (1978)
- 45.- C.S. Grest and S.R. Nagel, *Phys. Rev. B* 19, 3571 (1979)
- 46.- R.W. Cochrane, R. Harris, J.O. Strom-Olsen, *Phys. Rev. Lett.*, 35, 676 (1975)
- 47.- R.M. Ritcher, M. Wolf and F. Goedsche, *Phys. Stat. Sol. (b)* 95, 473 (1979)
- 48.- G. Bergmann and P. Marquardt, *Phys. Rev. B* 17, 1355 (1978)
- 49.- A. Mogro-Campero, J.L. Walter and T.E. Coan, *Phys. Rev. B* 24, 3579 (1981)
- 50.- G. Bergman and P. Marquardt, *Phys. Rev. B* 18, 326 (1978)
- 51.- L.V. Meisel, P.J. Cote, *Phys. Rev. B* 15, (6) (1977)
B 20, 3030 (1983)
- 52.- R. Hasegawa, C.C. Tsuei, *Phys. Rev. B* 2, 1631 (1971)
B 3, 214 (1971)
- 53.- E. Esposito, H. Ehrenreich and C.D. Gelatt, *Phys. Rev. B* 18, 3913 (1978)
- 54.- J. Jackle and K. Frobose, *J. Phys. F.*, 9, 967 (1979)
- 55.- "An Introduction to the Finite Element Method". J. Reddy. Mac Graw-Hill (1984)
- 56.- "El método de los Elementos Finitos". O. Zienkiewicz. Ed. Reverte (1982)

- 57.- "Curso Básico de Programación del Método de los Elementos Finitos", A. San Martín y J. Díaz. Servicio de Publicaciones E.S.I.C.C.P. Santander (1986)
- 58.- A. Uhler, Bell System Tech. J., 34, 105 (1955)
- 59.- E.B. Hansen, Appl. Sci. Res., 8, 93 (1960)
- 60.- A. Mircea, Solid State Electron., 6, 459 (1963)
- 61.- A.E. Stephens, H.J. Mackey and J.R. Sybert, Journal of Applied Phys., 42, 2592 (1971)
- 62.- M. Lobo, Univ. de Cantabria, Comunicación privada.
- 63.- Katsunori Mori and Kiyoo Sato, J. of Phys. Soc. of Japan, 49, 246 (1980)
- 64.- H.R. Kirchmayr and C.A. Poldy, "Magnetic properties of intermetallic compounds of rare earth metals", in Handbook on the physics and chemistry of rare earth, Vol. 2, North-Holland, (1979)
- 65.- P. Fulde, "Crystal Fields", in Handbook on the physics and chemistry of rare earth, Vol. 2 North-Holland, (1979)
- 66.- M. B. Maple, L.E. DeLong and B.C. Sales, "Kondo Effect: alloys and compounds", Vol. 1, North-Holland, (1979)
- 67.- A.T. Heeger, Sol. St. Phys., 23, 283 (1969)
- 68.- T. Stobiecki and H. Hoffmann, J. de Physique, C8, 485, (1980)
- 69.- F.E. Luborsky: "Amorphous metallic alloys", Ed. Butter Worths (1983)
- 70.- J.B. Sousa, M.R. Chaves, R.S. Pinto, M.F. Pinheiro, Anais Fac. Ciências do Porto, 55, 69 (1972)
- 71.- P. Lethuillier; Laboratoire Louis Neel, Grenoble. Comunicación privada.
- 72.- J.P. Jan, Sol. St. Phys., 5, 3 (1957)
- 73.- A.E. Dwight, R.A. Conner, Jr. and J.W. Downey, Acta Cryst. 18, 837 (1965)
- 74.- D. Gignoux and J.C. Gomez-Sal, Sol. St. Commun. 45, 779 (1983)
- 75.- D. Gignoux and J.C. Gomez-Sal, Phys. Rev., 30, 3967 (1984)
- 76.- H. Gudmundson, H.U. Astrom, D. New, K.U. Rao, H.S. Cohen, J. de Physique (Paris), C6, 943 (1978)
- 77.- A. Madhukar and R. Hasegawa, Sol. St. Commun., 14, 61 (1974)
- 78.- "Amorphous Magnetism II", A. Rayne and R.A. Levy. Plenum Press (1976)
- 79.- B. Chevalier, P. Lejay, J. Etourneau and P. Hagenmuller, Mat. Res. Bull. 18, 315 (1983)
- 80.- L. Paccard, D. Paccard, J.M. Moreau, J.C. Gomez-Sal and M.A. Frey, Journal of Less-Common Metals, 110, 315 (1985)
- 81.- A. Castets, D. Gignoux and J.C. Gomez-Sal, J. Solid State Chem. 31, 197 (1980)
- 82.- A. Castets, D. Gignoux, J.C. Gomez-Sal and E. Roudaut, Solid St. Commun. , 44, 1329 (1982)

- 83.- J. le Roy, J.M. Moreau, D. Paccard and E. Parthe, *Acta Cryst.*, B34, 9, (1978)
- 84.- D. Gignoux, *J. Phys.*, 35, 455 (1974)
- 85.- D. Gignoux and J.C. Gomez-Sal, *J. of Mag. Magn. Mat.*, 1, 203, (1976)
- 86.- B.J. Holt, J.D. Ramsden, H.H. Sample and J.G. Huber, *Physica 107B*, 255, (1981)
- 87.- J. Rossat-Mignod. *Magnetic Structures*, cap. 20, in "Neutron scattering in Condensed Matter Research". Academic Press (1986)
- 88.- M.R. Ibarra, J.I. Arnaudas, P.A. Algarabel and A. del Moral, *J. of Mag. Magn. Mat.*, 46, 167 (1984)
- 89.- V.U.S. Rao and W.E. Wallace, *Phys. Rev.*, B2 , 4613 (1970)
- 90.- W.E. Wallace, S.G. Sankar and V.U.S. Rao, in "Structure and Bonding", 33, 1 Springer Verlag (1977)
- 91.- K.W.H. Stevens, *Proc. Phys. Soc. (London)*, A65, 209 (1962)
- 92.- M.T. Hutchings, *Solid St. Phys.*, 16, 227 (1964)
- 93.- A.J. Freeman and R.E. Watson, *Phys. Rev.* 127, 2058 (1962)
- 94.- E. Gratz and C.A. Poldy, *Phys. Status Solidi (b)*, 82, 159 (1977)
- 95.- M.A. Rudermann and C. Kittel, *Phys. Rev.*, 96, 99 (1954)
- 96.- J. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.*, 16, 45 (1956)
- 97.- K. Yosida, *Phys. Rev.*, 106, 893 (1957)
- 98.- Y.A. Rocher, *Advan. Phys.*, 11, 233 (1962)
- 99.- A. Castets, D. Gignoux, J.C. Gomez-Sal and F. Rodriguez, *Solid St. Commun.*, 45, 993 (1983)
- 100.- K. Mori and K. Sato, *Ferrites: Proc. Int. Conf. Japan*, 932 (1980)
- 101.- P. Rogl, in 'Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth', Vol. 7, North-Holland (1984)
- 102.- E. Parthe and B. Chabot, in "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth", Vol. 6, North-Holland, (1983)
- 103.- Z. Ban and M. Sikiřica, *Acta Cryst.*, 18, 594 (1965)
- 104.- G.R. Steward, *Rev. Mod. Phys.*, 56, 755 (1984)
- 105.- O.I. Bodak, E.I. Glayshevskii and P.I. Kripyakevich, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Neorgan. Materialy*, 2, 2151 (1966)
- 106.- W. Rieger and E. Parthe, *Monatsch. Chem.*, 100, 444 (1969)
- 107.- E.M. Levin, R.V. Lutsiv, L.D. Finkel'stein, N.D. Samsonova and R.I. Yasnitskii, *Sov. Phys. Solid State*, 23, 1403 (1981)
- 108.- T.T. Palstra, A.A. Menovski, G.J. Nieuwenhuys and J.A. Mydosh, *J. Magn. Mag. Mat.*, 54-57, 435 (1986)
- 109.- K. Latka, H. Schmidt, V. Oestreich, F. Gotz and G. Czjczek, *KFK Progress Report. KFK-2881*, 79 (1983)

- 110.- J.K. Yakinthos and P.F. Ikonou, *Solid St. Commun.*, **34**, 777 (1980)
- 111.- V.N. Nguyen, F. Tcheou, J. Rossat-Mignod and R. Ballestracci, *Solid St. Commun.*, **45**, 941 (1986)
- 112.- J.M. Barandiaran, D. Gignoux, D. Schmitt and J.C. Gomez-Sal, *Solid St. Commun.*, **57**, 941 (1986)
- 113.- J. Leciejewicz, M. Kolenda and A. Szytula, *J. Magn. Mag. Mat.*, **53**, 309 (1986)
- 114.- D. Gignoux, F. Givord, R. Lemaire and F. Tasset, *J. Less Common. Metals*, **94**, 165 (1983)
- 115.- J.G. Huber and C.A. Luengo, *J. Phys. (Paris) C* **6**, 781 (1978)
- 116.- B.T. Holt, J.D. Ramsden, H.H. Sample and J.G. Huber, *Physica* **1107 B**, 255 (1981)
- 117.- D. Gignoux and J.C. Gomez-Sal, *J. Appl. Phys.*, **57**, 3125 (1985)
- 118.- B. Barbara, M.F. Rossignol, J.X. Boucherle, J. Schweizer and J.L. Buevoz, *J. Appl. Phys.*, **50**, 2300 (1979)
- 119.- M. Lavagna, C. Lacroix and M. Cyrot, *J. Phys. F* **13**, 1007 (1983)
- 120.- S. Doniach, *Valence Inestabilities and related narrow band phenomena*, ed. by R.D. Parks, pg. 196 (1976)
- 121.- C. Lacroix Lyon-Caen Ph.D. Thesis. Univ. Grenoble (1983)
- 122.- D. Gignoux and J. Voiron, *Phys. Rev. B* **32**, 4822 (1985)
- 123.- G.Fillion, M.A. Fremy, D. Gignoux, J.C. Gomez-Sal and B. Gorges, *J. of Mag. Mag. Mat.*, **63,64**, (1987)
- 124.- N.B. Brandt and V.V. Moshchalkov, *Adv. Phys.*, **33**, 373 (1984)
- 125.- H.R. Krishna-Murthy, K.G. Wilson and J.W. Wilkins, *Phys. Rev. Lett.*, **35**, 1101 (1975)
- 126.- N. Andrei, K. Furuya and J.H. Lowenstein, *Rev. Mod. Phys.*, **55**, 331 (1983)
- 127.- P. Nozieres, *Ann. de Phys.*, **10**, 19 (1985)
- 128.- C. Lacroix, "These d Etat", University of Grenoble. Francia (1979)
- 129.- B. Cornut and B. Coqblin, *Phys. Rev. B* **5**, 4541 (1972)
- 130.- A. Harrus, J. Timlin, T. Mihalisin and Aly. I. Abou-Aly, *Solid State Commun.*, **47**, 731 (1983)
- 131.- C. Lacroix, *J. of Mag. Magn. Mat.*, **63**, 239 (1987)
- 132.- A. Murani, I.L.L., comunicacion privada.
- 133.- O.V. Nielsen, L.K. Hansen, A. Hernando and V. Madurga. *J. of Mag. Mag. Mat.*, **36**, 73 (1983)
- 134.- J.M. Barandiaran, A. Hernando and O.V. Nielsen, *J. Mag. Mag. Mat.*, **46**, 317 (1985)
- 135.- A. Hernando, V. Madurga, J.M. Barandiaran and O.V. Nielsen, *Sol. State Commun.*, **54**, 1059 (1985)

- 136.- O.V. Nielsen, J.M. Barandiaran, A. Hernando and V. Madurga, J. Mag. Mag. Mat., 49, 124 (1985)
- 137.- J.M. Barandiaran, Comunicacion privada.
- 138.- R.S. Nagel, J. Vassiliou, P.M. Horn, B.C. Giessen, Phys. Rev. B 17, 462 (1978)
- 139.- R. Harris and J.O. Strom-Olsen, in "Glassy Metals II" (Editted by H.J. Gunterodt) Springer Verlag (1983)
- 140.- N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, "Solid State Physics" pag. 68, editado por P.M. Holt, Rinehart and Winston (1976)
- 141.- P.J. Cote and L. V. Meisel, Phys. Rev. Lett., 39, 102 (1977)
- 142.- N. Banerjee, R. Roy, A. Majumdar and R. Hasegawa, Phys. Rev. B 24, 6861 (1981)
- 143.- A. Mogro-Campero, Phys. Lett., 76 A, 315 (1980)
- 144.- "Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences", Bevington. Mac Graw Hill Book Company (1969)

Del presente trabajo se han derivado las siguientes publicaciones:

- "Dispositivo para medidas de resistividad eléctrica de alta precisión a bajas temperaturas en muestras metálicas cristalinas y amorfas"
J.M. RODRIGUEZ FERNANDEZ, R.J. LOPEZ SANCHEZ y J.C. GOMEZ SAL
Anales de Física B. 82, 203 (1986)
- "Electrical resistivity in intermetallic equiatomic RPt compounds with R = La, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho y Er"
J.C.GOMEZ SAL, J.M. RODRIGUEZ FERNANDEZ, R.J. LOPEZ SANCHEZ and D. GIGNOUX
Solid State Commun. 59, 771 (1986)
- "Effect of substitution of Ce by La in the $CeNi_xPt_{1-x}$ dense Kondo ferromagnets"
D. GIGNOUX, J.C. GOMEZ SAL, J.M. RODRIGUEZ FERNANDEZ
J. of Mag. Magn. Mat. 66, 101 (1987)
- "Temperature dependence of the electrical resistivity in $[Co_{1-x}(Fe_{0.5}Ni_{0.5})_x]_{75}Si_{15}B_{10}$ "
J.M. BARANDIARAN, J.C. GOMEZ SAL, J.M. RODRIGUEZ FERNANDEZ, R.J. LOPEZ SANCHEZ and A.V. NIELSEN
Phys. St. Solidi (a), 99, 243 (1987)
- "Magnetic properties of RNi_2Si_2 compounds (R = Rare Earth)"
J.M. BARANDIARAN, D. GIGNOUX, D. SCHMITT, J.C. GOMEZ SAL and J.M. RODRIGUEZ FERNANDEZ
Enviado a J. Mag. Magn. Mat.

- "Magnetic structures of the tetragonal compounds $GdNi_2Si_2$ and $GdCu_2Si_2$ "
J.M. BARANDIARAN, D. GIGNOUX, D. SCHMITT, J.C. GOMEZ SAL, J.M. RODRIGUEZ FERNANDEZ and J. SCHWEIZER
En fase de redacción

- Substitution of Ce by La in $CeNi_{0.8}Pt_{0.2}$, kondo ferromagnet"
J.M. BARANDIARAN, D. GIGNOUX, J.C. GOMEZ SAL and J.M. RODRIGUEZ FERNANDEZ
En fase de redaccion

- "Effects of contact Placement and sample shape in the measurements of electrical resistivity studied by means of finite elements method: Application to anisotropic samples"
J.M. RODRIGUEZ FERNANDEZ and J.C. GOMEZ SAL
En fase de redacción