

# TRANSICIONES MAGNÉTICAS EN EL COMPUESTO DE LAVES $Ce(Fe_{.86}Co_{.14})_2$

A. Duarte<sup>1</sup>, M. Kobrinsky<sup>1</sup>, R. Perugini<sup>1</sup>, D. Ravignani<sup>1</sup>, J. Sereni<sup>1,2</sup> y O. Trovarelli<sup>1,2</sup>

<sup>(1)</sup> Instituto Balseiro, Comisión Nacional de Energía Atómica y Universidad Nacional de Cuyo, (8400) Bariloche, Río Negro.

<sup>(2)</sup> Centro Atómico Bariloche, Comisión de Energía Atómica, (8400) Bariloche, Río Negro.

Se realizaron mediciones de calor específico, resistividad eléctrica y susceptibilidad alterna en el compuesto de Laves  $Ce(Fe_{.86}Co_{.14})_2$  en el rango de temperaturas entre 75 K a 300 K. Se observaron dos transiciones de fase: una de primer orden a 87.5 K y otra de segundo orden a 168 K. De acuerdo con la literatura y los datos obtenidos, estas temperaturas corresponden a transiciones del tipo antiferro-ferrimagnética ( $T_N$ ) y ferro-paramagnética ( $T_C$ ) respectivamente. Se detectó la existencia de histéresis alrededor de  $T_N$  y un aumento progresivo de la resistividad residual ante sucesivos ciclos térmicos. De las mediciones de calor específico se calcula un salto de entropía asociado a la transición de primer orden de  $\Delta S = 3 \text{ J / mol K}^2$ . De las mediciones de resistividad con campo magnético externo, se obtuvo una variación de  $T_N$  con el campo aplicado de  $\Delta T_N / \Delta H = -0.65 \text{ K / kOe}$ . Utilizando la ecuación de Clausius-Clayperon se comparan estas magnitudes. Se analizan los resultados en base a la hibridización del orbital  $4f$  del  $Ce$  con la banda  $3d$  de los elementos de transición.

## I. INTRODUCCIÓN

Si bien en los compuestos de Laves en base  $Fe$  (tipo  $AFe_2$ ) muestran un comportamiento ferromagnético a alta temperatura ( para  $A = Y, Zr, Sc$  las respectivas temperaturas de Curie ( $T_C$ ) son del orden de  $600K^1$  ), la presencia del  $Ce$  como elemento  $A$  disminuye la  $T_C$  a  $230 K^2$ . Esto se debe a que el momento magnético del  $Fe$  disminuye no sólo por la transferencia de carga del átomo  $A$  al  $Fe$ , sino también por el mecanismo de hibridización del orbital  $4f$  del  $Ce$  con los estados de la banda. La intensidad de dicha hibridización depende inversamente de la diferencia entre la energía del nivel  $4f$  y el de Fermi, variando fuertemente cuando el potencial químico del sistema se modifica por presión o por aleación. Dicha hibridización se puede expresar en términos de una temperatura característica  $T_k$  (temperatura de Kondo) que depende del parámetro de intercambio ( $J$ ) magnético como  $T_k \sim \exp(1/\rho(\epsilon_f)) J$ . Por otra parte  $T_C$  depende cuadráticamente de  $J$ .<sup>3</sup> La competencia entre estas dos escalas de energía da origen a una rica gama de fases magnéticas en los compuestos pseudoternarios  $Ce(Fe_{1-x}M_x)_2$  ( donde  $M = Ru, Al, Co$  )<sup>4</sup>.

El compuesto  $CeCo_2$  es paramagnético, en cambio el  $CeFe_2$  presenta interesantes propiedades de orden magnético. El tipo de orden del  $CeFe_2$  es ferrimagnético con los momentos del  $Ce$  y el  $Fe$  orientados en las direcciones  $[100]$  y  $[111]$  respectivamente.<sup>4</sup>

Es sabido que el momento del  $Fe$  es originado en la banda  $3d$  mientras que en el  $Ce$  se origina en el orbital  $4f$ , que en este sistema está fuertemente

hibridizado con la banda.<sup>6</sup>

El  $CeFe_2$  forma con el  $CeCo_2$  un conjunto completo de soluciones sólidas. El agregado de  $Co$  en los sitios del  $Fe$  debilita el ferrimagnetismo hasta causar la desaparición del mismo. La aparición de la fase antiferromagnética a bajas temperaturas y concentraciones indicaría que la alineación de los momentos magnéticos del  $Fe$  en el  $CeFe_2$  está cerca de una inestabilidad, causada por la contribución no colineal del momento magnético del  $Ce$ . En la fase ferrimagnética la estructura cristalina de la muestra es una fase de Laves tipo  $C15$ . En la transición ferri-antiferromagnética de la misma se ha observado una distorsión a una estructura romboédrica con  $\alpha = 90.2^\circ$ .<sup>7</sup>

En este trabajo hemos estudiado el caso de  $M = Co$ , cuyo diagrama de fases magnético se muestra en la Fig. 1<sup>5</sup>, a fin de reconocer las características

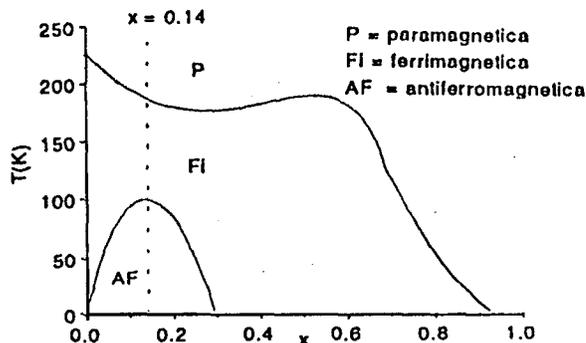


Fig. 1: Diagrama de fases magnético del sistema  $Ce(Fe_{1-x}Co_x)_2$ .

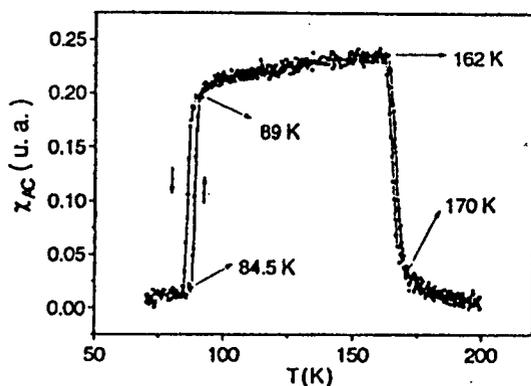


Fig. 2: Susceptibilidad alterna en función de la temperatura.

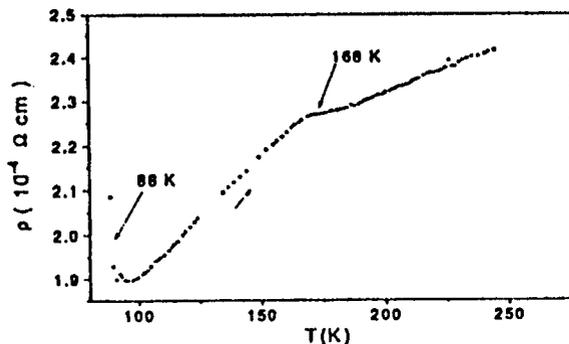


Fig. 4: Resistividad en función de temperatura. Puede apreciarse la transición ferri-antiferromagnética a 88K y la para-ferrimagnética a 168 K. También se hace evidente la presencia de fluctuaciones en ambas transiciones.

de las dos fases magnéticas presentes a través de las respectivas transiciones.

## II. DETALLES Y RESULTADOS EXPERIMENTALES

Se fabricaron dos muestras de  $Ce(Fe_{.86}Co_{.14})_2$ , empleando Ce de 99.9%, Co y Fe de 99.99% de pureza. Para formar la aleación se utilizó un horno de arco con atmósfera de Ar. Las muestras fueron recocidas durante 33 días a 600°C.

Se efectuaron mediciones de susceptibilidad alterna, calor específico y resistividad en el rango de 80 K a temperatura ambiente. La susceptibilidad

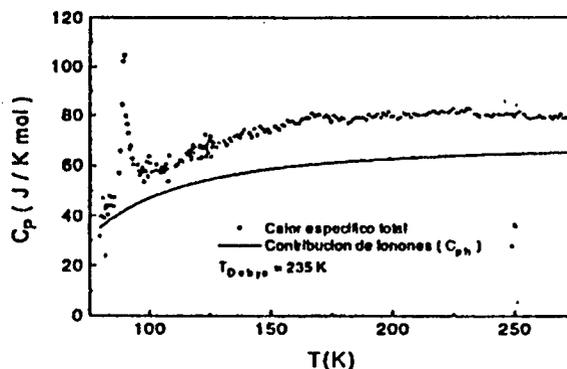


Fig. 3: Calor específico en función de la temperatura. Los puntos corresponden al calor específico total. La curva continua a la contribución de los fonones al calor específico tomando como referencia la temperatura de Debye del  $CeFe_2$  ( $\theta_D = 235K$ ). El pico del calor específico en 90 K indica una transición de primer orden con un salto de entropía asociado  $\Delta S = 3 J / K mol$ . El máximo del calor específico señala la transición ferri-paramagnética alrededor de 170 K.

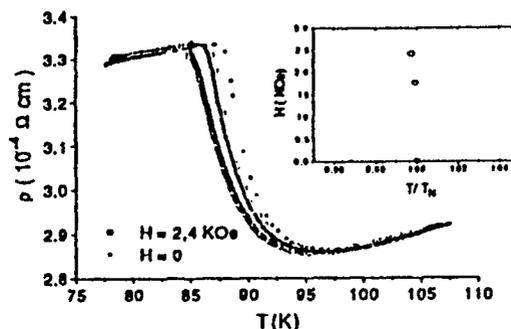


Fig. 5: Corrimiento de la  $T_N$  con campo magnético. Se observa un descenso de la misma al aumentar el campo aplicado. Para dicho descenso se obtuvo que  $\Delta T / \Delta H = -0.65 K/KOe$ .

alterna se midió usando un sistema de bobinas compensadas con un campo de excitación de 0.1 Oe a 128 Hz. La medición del calor específico se efectuó con un calorímetro semiadiabático, empleando el método continuo. Para la medición de resistividad se usó el método de cuatro contactos con soldadura de punto sobre la muestra.

La meseta en la susceptibilidad alterna entre 85 K y 165 K indica la existencia de una fase con magnetización espontánea de tipo ferrimagnética en este rango. Se observan, claramente, las dos transiciones en los bordes de la meseta. La ferri-paramagnética se extiende en el rango de temperatura de 162 K a 170 K. El incremento a partir de 190 K se debe a fluctuaciones magnéticas. El lazo de histéresis que se observa en esta zona es térmico (espúreo).

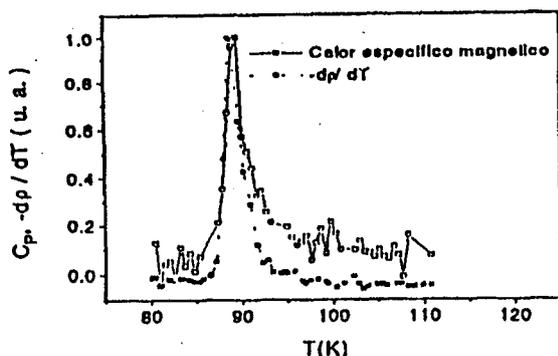


Fig. 6: Comparación de  $C_M$  con  $-dp/dT$ . La similitud de la variación de  $C_M$  y  $-dp/dT$  alrededor de la transición confirma que la misma es de primer orden con fuerte contribución de fluctuaciones magnéticas.

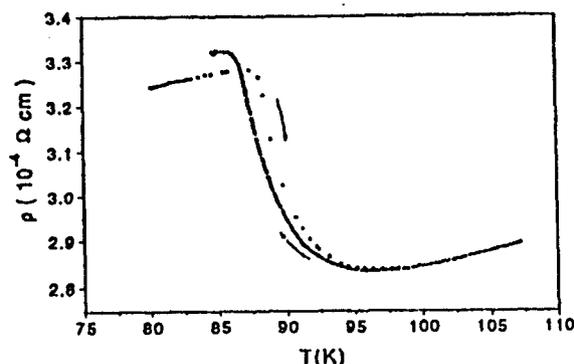


Fig. 7: Efecto del primer ciclado térmico sobre la transición *Fi-AF*. Se observa un corrimiento del valor de la resistividad residual. Este es irreversible, disminuye con el número de ciclados y posiblemente se deba a la generación de defectos por el cambio estructural. Las flechas indican el sentido en que se varió la temperatura.

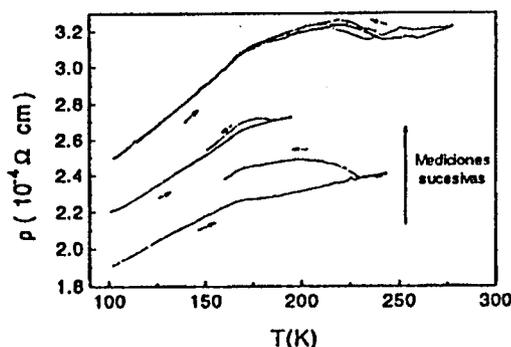


Fig. 8: Comportamiento de la transición *Fi-AF* al aumentar el número de ciclados térmicos. El corrimiento de la resistividad con los ciclados térmicos es más notorio que a bajas temperaturas, presentando características distintas, entre ellas un comportamiento asintótico que no desaparece al recocer la muestra durante una semana a  $600^\circ\text{C}$ .

La transición antiferro-ferrimagnética entre 84,5 K y 89 K también indica la presencia de fluctuaciones y el lazo de histéresis el carácter de primer orden de la transición.

### III. CONCLUSIONES

Las mediciones verifican el carácter de segundo orden para la transición para-ferrimagnética ( en  $T_C = 170\text{ K}$  ) y de primer orden para la ferri-antiferromagnética *Fi-AF* ( en  $T_N = 90\text{ K}$  ), poniendo en evidencia la presencia de fluctuaciones magnéticas relacionadas con las mismas. Se ha podido relacionar las mediciones magnéticas, térmicas y de trans-

porte de la transición *Fi-AF* mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\Delta S = -\Delta M \delta H / \delta T$$

Reemplazando los siguientes valores:

$$\Delta M = 2.4\mu_B / \text{mol}^4 \text{ y } \Delta H / \Delta T = -0.154\text{ T/K}$$

( medido en este trabajo ) obtenemos  $\Delta S = 2.1\text{ J/Kmol}$ . Con el calor específico se midió  $\Delta S = 3\text{ J/Kmol}$ . La diferencia se puede atribuir a la contribución del efecto magnetoelástico al salto de entropía. Logramos así una cota mínima para este efecto.

### REFERENCIAS

1. Y. Muraoka, M. Shiga y Y. Hakamura, *J. Phys. Soc. Japan* **40**, 905 (1976).
2. K. Bushchow y J. van Wieringen, *Phys. Stat. Sol.* **42**, 231 (1970).
3. S. Domiach, *Physica* **91B**, 231(1977).
4. S. Kennedy y B. Coles, *J. Phys. Cond. Mat.* **2**, 1213 (1990).
5. A. K. Rastogi y A. P. Murani, *Theoretical and Experimental Aspects of Valence Fluctuations and Heavy Fermions*, Plenum Press, 437 (1987).
6. O. Erikson, L. Nordstrom y B. Johanson, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2523 (1988).
7. S. Kennedy *et al.*, *J. Phys. F: Met. Phys.* **18**, 2499 (1988).
8. D. Rodriguez y J. Schmidt, Informe de experimental **4**, Instituto Balseiro (1992).