

PODER TERMOELÉCTRICO DEL $\text{Ce}(\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\text{Si}_2$

THERMOELECTRIC POWER OF $\text{Ce}(\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\text{Si}_2$

S. Encina ^a y P. Pedrazzini ^a

^a Lab. de Bajas Temperaturas e Instituto Balseiro, Centro Atómico Bariloche (CNEA)
Avda. Bustillo 9500, 8400 - S.C. de Bariloche, Argentina
sergio.encina@ib.edu.ar

Recibido: 16/12/12 – Aprobado: 23/07/13

Se presenta un estudio del poder termoeléctrico, $S(T)$, a bajas temperaturas de la aleación $\text{Ce}(\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\text{Si}_2$. Las curvas de $S(T)$ tienen una dependencia similar en todo el rango de sustitución, con tres anomalías: un máximo positivo de alta temperatura, un mínimo negativo y un máximo de bajas temperaturas. Se discute brevemente el origen de las anomalías, para lo cual se compara $S(T)$ con datos de resistividad eléctrica provenientes de la literatura. Para realizar las mediciones de poder termoeléctrico se diseñó y construyó un dispositivo que puede ser montado en diversos criostatos.

Palabras clave: poder termoeléctrico, resistividad eléctrica, bajas temperaturas, CePd_2Si_2 , CeCu_2Si_2 , temperatura de Kondo, campo cristalino, compuestos de Ce, magnetismo.

The low temperature thermoelectric power, $S(T)$, of $\text{Ce}(\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\text{Si}_2$ is presented. The $S(T)$ data has a similar temperature dependence in the whole substitution range. Three anomalies are detected: a positive maximum at high temperatures, a negative minimum and a low temperature maximum. The origin of these anomalies is briefly discussed by comparing $S(T)$ with electrical resistivity data from the literature. A device that fits different cryostats was designed to perform these thermoelectric power measurements.

Keywords: thermoelectric power, electrical resistivity, low temperatures, CePd_2Si_2 , CeCu_2Si_2 , Kondo temperature, crystal field, Ce compounds, magnetism.

I. INTRODUCCIÓN

Los compuestos tetragonales CeM_2X_2 , donde M es un metal de transición y X=Si o Ge, forman la familia de compuestos de Ce más estudiada. A ella pertenecen compuestos considerados como prototipos por las características de sus estados fundamentales [1]: CeCu_2Si_2 (superconductor), CeRh_2Si_2 (antiferromagneto de “alta” temperatura), CeRu_2Si_2 (fermión pesado), etc. Estos compuestos pueden ser aleados en forma continua con el fin de estudiar los efectos que la presión química (sustitución isoelectrónica) y/o el cambio de potencial químico tienen sobre los distintos estados fundamentales.

El $\text{Ce}(\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\text{Si}_2$ resulta de alea el antiferromagneto CePd_2Si_2 ($T_N=10$ K) con el superconductor tipo “fermión pesado” CeCu_2Si_2 ($T_c=0.6$ K). Esta aleación fue estudiada en detalle [2,3] mediante mediciones de calor específico, magnetización y resistividad eléctrica. De acuerdo a lo esperado, en el extremo rico en Pd se observa una supresión del magnetismo para $x=0.2$, concomitante con un aumento continuo de la temperatura característica de Kondo $T_K(x)$. Sin embargo, la temperatura $T_K(x)$ experimenta un máximo a $x=0.8$ y decrece a medida que el sistema reentra en un estado de tipo fermión pesado en el límite $x=0$.

El poder termoeléctrico ($S(T)$ ó TEP, por sus siglas en inglés) es una propiedad de transporte que permite identificar la evolución de diversas temperaturas

características. En el caso particular de los compuestos de Ce, $S(T)$ suele presentar un máximo característico a $T \sim T_K$, además de anomalías asociadas a efectos de campo cristalino o al establecimiento de orden magnético de largo alcance [4]. En este trabajo se presenta un nuevo estudio del sistema $\text{Ce}(\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\text{Si}_2$ mediante mediciones de $S(T)$ a bajas temperaturas. No sólo se pretende aportar nuevos elementos que ayuden en la interpretación de la física de esta aleación, sino también emplear el volumen de información disponible en este sistema para comprender en más detalle la evolución del poder termoeléctrico en aleaciones de Ce.

II. MÉTODOS

Para poder llevar a cabo este trabajo, se diseñó y construyó un dispositivo destinado a medir el poder termoeléctrico de muestras intermetálicas de dimensiones típicas $1 \times 1 \times 10 \text{ mm}^3$, en el rango de temperaturas entre 1K y 330K.

La medición básica de S consiste en establecer un gradiente térmico ΔT entre los extremos de la muestra y determinar la diferencia de potencial ΔV . El poder termoeléctrico a la temperatura $T+\Delta T/2$ se determina en forma *relativa* a S_m , el TEP de los alambres que forman las terminales de medición: $\Delta V=(S_m-S)\Delta T$. Conociendo S_m se determina S a partir de un ajuste lineal de los datos ΔV vs. ΔT . El método empleado en este trabajo consiste en una

variación de este esquema básico y suele describirse como “método dinámico” de medición del TEP, ver por ejemplo las referencias 5 y 6. En este método, esquematizado en la Fig. 1, se sueldan al extremo “caliente” de la muestra dos alambres de termocupla distintos, de poderes termoeléctricos conocidos S_K y S_A . Midiendo los potenciales $\Delta V_K=(S_K-S)\Delta T$ y $\Delta V_A=(S_A-S)\Delta T$ pueden determinarse ΔT y $S(T+\Delta T/2)$:

$$\Delta T = \frac{\Delta V_K - \Delta V_A}{S_K - S_A} \quad (1)$$

$$S = S_A + \frac{S_K - S_A}{1 - \alpha} \quad (2)$$

El parámetro $\alpha=\Delta V_K/\Delta V_A$ se obtiene de un ajuste lineal de la curva ΔV_K vs. ΔV_A . Debido a la rápida respuesta de las termocuplas, este método es compatible con una determinación “dinámica” del TEP pues no es necesario esperar la estabilización de la temperatura del extremo caliente de la muestra. Típicamente se imponen gradientes térmicos del orden del 1% de la temperatura de base, $\Delta T/T \sim 1\%$, aunque a temperaturas inferiores a $T \sim 4$ K se utilizan gradientes que pueden llegar a ser del 10% y a temperaturas $T \sim 300$ K se hace $\Delta T/T \sim 0.3\%$.

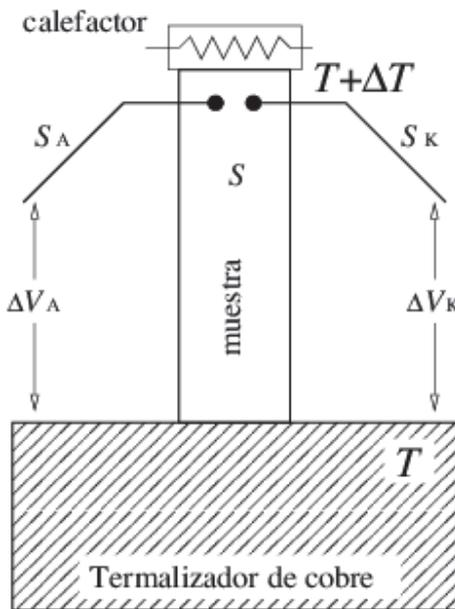


Figura 1. Esquema del montaje empleado para medir el poder termoeléctrico $S(T)$ por el “método dinámico”. La muestra está térmica y galvánicamente acoplada

al termalizador de cobre a la temperatura de base T . El calefactor es una resistencia de montaje superficial, típicamente de $3k\Omega$. La corriente de calefacción es del orden de $1mA$.

Las mediciones se realizaron en un criogenerador de ciclo cerrado de He APD HC-2 ($T > 12$ K) y un criostato de He3 según el rango de temperaturas. Estos equipos están cableados con alambres de Cu termalizados en varias etapas, buscando minimizar tanto las tensiones de “cero” como la resistencia total del circuito de medición. Las mediciones de temperatura y control de los diversos calefactores se realizaron con un controlador LakeShore

336 [7], mientras que para la determinación de potenciales se utilizaron dos amplificadores nanovoltímetros A10 [8] junto a un voltímetro multiplexor HP-3457A. Los programas de medición se implementaron en el lenguaje *python*, mientras que el análisis de datos se realiza con *gnuplot*. La comunicación entre computadora e instrumentos se logra mediante el protocolo IEEE-488.2.

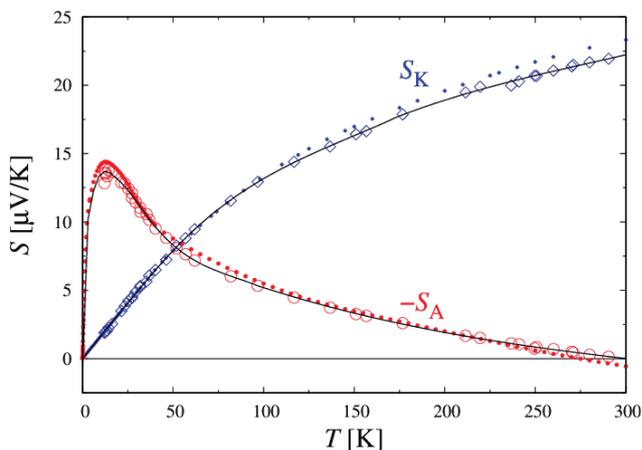


Figura 2. Calibración de los poderes termoeléctricos de los alambres de chromel, S_K , y $AuFe-700$ ppm, S_A . Los puntos abiertos representan los valores medidos en este trabajo. Los puntos llenos son valores tomados de la referencia 9. Las curvas llenas son ajustes polinomiales a los datos. Notar que se grafica S_A con signo cambiado.

Calibración de los alambres de termocupla

Existen diversos reportes de calibraciones a bajas temperaturas de los alambres de termocupla empleados, ver por ejemplo las Ref. 9 y 10. De la comparación de distintos trabajos se desprende que para poder realizar una determinación precisa de $S(T)$ es necesario calibrar los alambre de chromel y $AuFe$ 700ppm utilizados [11]. Ésto es particularmente relevante cuando el poder termoeléctrico medido representa sólo una fracción de los valores de referencia S_K y/o S_A .

La calibración se llevó a cabo midiendo una muestra de plomo Asarco 5N+ de $0.23 \times 2 \times 70$ mm³, empleando el método de “dos termómetros – dos calefactores” similar al implementado en la Ref. [12]. Se eligió Pb porque el poder termoeléctrico de este elemento, $S_{Pb}(T)$, fue medido en forma absoluta hasta los 350K [13]. Los termómetros resistivos utilizados, dos Cernox CX-1030-SD, fueron calibrados contra un patrón CX-1050-SD provisto por LakeShore Criotronics, Inc. [7]. El instrumental empleado es similar al descrito en la sección anterior.

Las mediciones fueron realizadas estabilizando la temperatura de base entre 10K y 300K. Una vez alcanzado el equilibrio, se procedió a establecer un gradiente $\Delta T \approx \pm 0.1-0.5$ K entre los extremos de la muestra de Pb y a medir la evolución de las tensiones $\Delta V_K=(S_K-S_{Pb})\Delta T$ y $\Delta V_A=(S_A-S_{Pb})\Delta T$. Los poderes termoeléctricos relativos (S_K-S_{Pb}) y (S_A-S_{Pb}) se obtuvieron de ajustes lineales de los datos ΔV_K y

ΔV_A versus ΔT . La figura 2 muestra la comparación entre los resultados de las calibraciones y los valores tomados de la referencia [9]. En el caso del alambre de chromel, se observa que las curvas coinciden hasta $T \sim 100\text{K}$, separándose a temperaturas mayores. A 300K la diferencia entre ambas calibraciones es de un 4%. En el caso del alambre de AuFe , ambas curvas tienen la misma dependencia, con diferencias de TEP que no superan $\sim 1\mu\text{V/K}$ en todo el rango estudiado. Se observa que a bajas temperaturas el TEP medido es menor que el de la Ref. 9. Pequeñas variaciones de composición o el efecto de trabajo en frío son típicamente las razones de las diferencias observadas.

Las curvas continuas de la Fig. 2 representan los ajustes polinomiales por tramos de los datos. Dicho ajuste fue extrapolado hasta temperatura nula, asumiendo que el poder termoeléctrico de los alambres no presenta ningún tipo de anomalías, en acuerdo con lo reportado en la referencia 9. Empleando estos polinomios se determinó el TEP de las aleaciones medidas.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las mediciones se realizaron sobre las mismas muestras policristalinas de $\text{Ce}(\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\text{Si}_2$ a las que se les determinó la resistividad eléctrica. Por detalles de su síntesis y caracterización remitirse a las referencias 2 y 3.

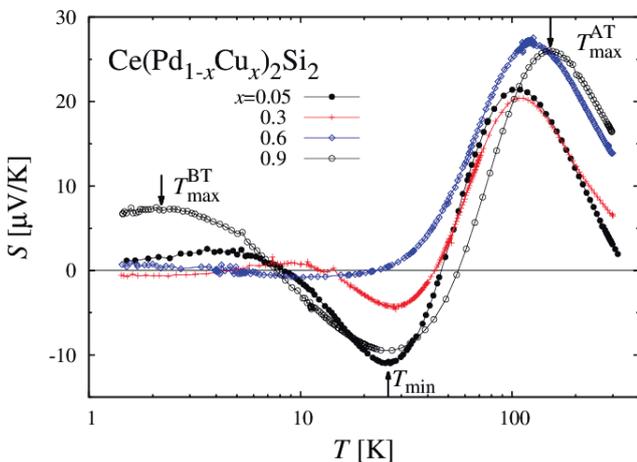


Figura 3. Poder termoeléctrico de muestras de $\text{Ce}(\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\text{Si}_2$ con concentraciones seleccionadas. En la curva correspondiente a $x=0.9$ se indican con flechas la posición de valores extremos de $S(T)$, correspondientes a las temperaturas características discutidas en el texto.

El comportamiento general del poder termoeléctrico es similar en todas las muestras estudiadas, ver la figura 3 donde se presenta el $S(T)$ de muestras seleccionadas. A medida que decrece la temperatura se observa una sucesión de anomalías: un máximo de altas temperaturas a $T_{\text{max}}^{\text{AT}} \sim 120\text{K}$ es seguido por un mínimo negativo a $T_{\text{min}} \sim 20\text{K}$ y luego un máximo a bajas temperaturas. La posición exacta de dichas anomalías y la amplitud de $S(T)$ cambia de acuerdo al rango de concentraciones en cuestión.

El poder termoeléctrico de la muestra $x=0.05$ es muy próximo al del CePd_2Si_2 [4], observándose sólo un ligero desplazamiento del máximo a $T_{\text{max}}^{\text{AT}}$. A bajas temperaturas, no se observa una anomalía asociada a la aparición del orden magnético a $T_N=9.4\text{K}$ [3]. Para concentraciones mayores, se observa una reducción de $S(T)$ a bajas temperaturas. De hecho, las muestras con $x=0.5$ y 0.6 presentan un TEP prácticamente nulo a temperaturas $T < 30\text{K}$. Al aumentar la concentración hacia el extremo rico en Cu $S(T)$ a bajas temperaturas vuelve a crecer en magnitud, presentando un máximo y un mínimo bien definidos. En un rango pequeño de concentraciones, entre $x=0.9$ y 1 , el poder termoeléctrico a $T=T_{\text{min}}$ crece en módulo un factor 3.

Existe acuerdo en la literatura [4,14-16] respecto a la relación del máximo de alta temperatura a $T_{\text{max}}^{\text{AT}}$ con los efectos combinados del efecto Kondo y el campo eléctrico cristalino que reduce la degeneración del multiplete fundamental $J=5/2$ del ión de Ce. El cambio de signo del poder termoeléctrico es típico de compuestos y aleaciones de Ce que presentan orden magnético a bajas temperaturas o que se encuentran en el rango de concentraciones (presiones) próximos a la supresión del magnetismo [4]. Los cálculos más recientes de poder termoeléctrico en compuestos de Ce reproducen dicho mínimo para un rango de parámetros compatible con los correspondientes a compuestos de tipo CeM_2X_2 [14,15].

En la figura 4 se presenta la evolución de las distintas temperaturas características definidas a partir de las mediciones de TEP: $T_{\text{max}}^{\text{AT}}(x)$, $T_{\text{min}}(x)$ y $T_{\text{max}}^{\text{BT}}(x)$. Se las compara con los valores de la inflexión de alta temperatura y el máximo de bajas temperaturas de la resistividad eléctrica reportada en la Ref. [3]. La similitud entre los valores y las evoluciones de $T_{\text{max}}^{\text{AT}}(x)$ y $T_{\rho}^{\text{AT}}(x)$ confirma la interpretación propuesta en el párrafo anterior. Hay que hacer notar, además, que la separación entre dobletes de campo cristalino es $\Delta_1=200\text{K}$ y $\Delta_2=260\text{K}$ en el CePd_2Si_2 y $\Delta_1=140\text{K}$ y $\Delta_2=364\text{K}$ en el CeCu_2Si_2 [17]. Es decir, la separación promedio aumenta hacia el extremo rico en Cu.

Respecto al comportamiento de bajas temperaturas, se observa que tanto $T_{\text{min}}(x)$ como $T_{\text{max}}^{\text{BT}}(x)$ presentan una depresión hacia la zona central del diagrama, $x=0.5$ y 0.6 . La evolución y magnitud de ambas temperaturas características difiere notablemente de $T_{\rho}^{\text{LT}}(x)$. En la referencia 3 se presentan distintos indicios que justifican la relación $T_{\rho}^{\text{LT}}(x) \sim T_K$. Ésto indica que en el $\text{Ce}(\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\text{Si}_2$ la posición del máximo del poder termoeléctrico no está asociado a la escala de Kondo, T_K . Las condiciones $S(T \rightarrow 0) \rightarrow 0$ y $S(T)/T > 0$ en el límite $T \rightarrow 0$, en principio válida para compuestos de Ce [18], implica que la curva $T_{\text{max}}^{\text{BT}}(x)$ es continua a pesar que para $x \sim 0.5$ no se detecta el máximo a en el rango de T medido.

Como ya se mencionó, el comportamiento del poder termoeléctrico de todas las muestras medidas es a grandes rasgos muy similar. Dicha dependencia de $S(T)$ corresponde a curvas de tipo “b” en una clasificación fenomenológica del TEP de compuestos de Ce [4]. Es decir, el $S(T)$ del $\text{Ce}(\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\text{Si}_2$ corresponde al de un sistema que se ubica próximo a la inestabilidad magnética. Se llega a la misma

conclusión si se observa la variación de $S(20K, x)$, una cantidad que en el $Ce(Pd_{1-x}Cu_x)_2Si_2$ es siempre negativa. En los compuestos CeM_2X_2 se espera que dicha cantidad se haga positiva y grande a medida que el sistema pasa de la zona de inestabilidad magnética hacia la región con comportamiento de tipo fermión pesado no magnético [19].

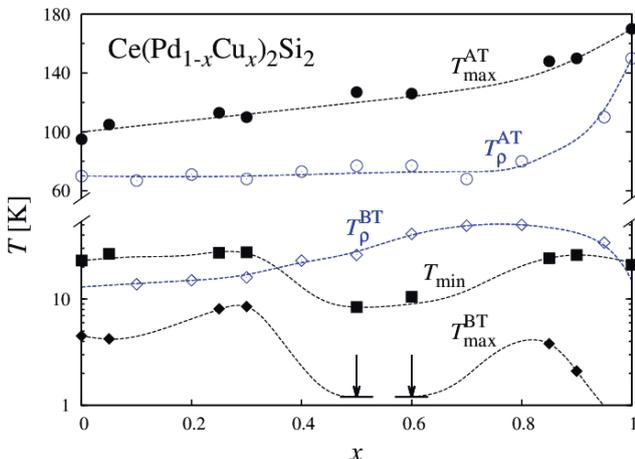


Figura 4. Evolución de las distintas temperaturas características con la concentración de Cu, ver el texto para más detalles. Los símbolos llenos representan los datos tomados de curvas $S(T)$, los abiertos aquellos tomados de las mediciones de resistividad de la Ref. 3. Las líneas discontinuas son guías para los ojos. Notar el cambio de escala logarítmica a lineal de la escala correspondiente a T .

Es relevante realizar una comparación de estos resultados de $S(T)$ con los medidos en la aleación isoestructural $Ce(Pd_{1-y}Ni_y)_2Si_2$ [20]. El efecto de sustitución Pd-Ni es equivalente a una presión química que suprime rápidamente el magnetismo y da lugar a un estado tipo fermión pesado no magnético con $S(T) > 0$ entre 2K y temperatura ambiente. La sustitución Pd-Cu combina presión química y un cambio del tipo de portadores. El desorden resultante parece cambiar notablemente la naturaleza del estado fundamental.

IV. CONCLUSIONES

Se diseñó y construyó un dispositivo para medir el poder termoeléctrico en muestras intermetálicas de dimensiones típicas de algunos milímetros. Con el mismo, se realizaron mediciones en la aleación $Ce(Pd_{1-x}Cu_x)_2Si_2$ que fueron comparadas con la resistividad eléctrica. La escala de alta temperatura, asociada al efecto Kondo y excitaciones de campo cristalino, se manifiesta como una anomalía (máximo) en ambas propiedades de transporte. A bajas temperaturas, el máximo de $S(T)$ no se correlaciona con el de resistividad, no permitiendo estimar la temperatura de Kondo actuando sobre el fundamental. Mediciones en otros sistemas (como por ejemplo el $Ce(Rh_{1-x}Cu_x)_2Si_2$) podrían ayudar a evaluar si el desorden es en este sentido un parámetro relevante.

V. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a C. Geibel por facilitar las muestras medidas y a J.G. Sereni por las discusiones referidas a la física presentada. Este trabajo fue parcialmente financiado por el CONICET, proyecto PIP 112-2009-0100448. La asistencia de S.E. a la reunión anual de la AFA fue parcialmente financiada por U.N. Cuyo, proyecto 06/C381. P.P. es miembro del CONICET.

VI. REFERENCIAS

- 1 - Sereni, J.G. and O. Trovarelli, J. Magn. Magn. Mater. **140-144**, 885 (1995).
- 2 - Weiden, M., O. Trovarelli, M. Gómez Berisso, R. Müller-Reisener, C. Geibel, J.G. Sereni and F. Steglich, Physica B **223-224**, 299 (1996).
- 3 - Gómez Berisso, M., O. Trovarelli, P. Pedrazzini, C. Zwicknagl, C. Geibel, F. Steglich and J.G. Sereni, Phys. Rev. B **58**, 314 (1998).
- 4 - Link, P., D. Jaccard and P. Lejay, Physica B, **225**, 207 (1996).
- 5 - Zrudsky, D.R. and A.B. Showalter, Rev. Sci. Instrum. **44**, 497 (1973).
- 6 - Pedrazzini, P., D. Jaccard, M. Deppe, C. Geibel and J.G. Sereni, Physica B **404**, 2898 (2009).
- 7 - Lake Shore Cryotronics, Inc., <http://www.lakeshore.com/>
- 8 - EM Electronics, <http://www.emelectronics.co.uk/>
- 9 - Chaussy, J., A. Guessous and J. Mazuer, Rev. Sci. Instrum. **52**, 1721 (1981). Chaussy, J., Ph. Gandit, K. Matho and A. Ravex, J. Low Temp. Phys. **49**, 167 (1982).
- 10 - Stocker, U. and N. Oeschler, Cryogenics **51**, 154 (2011).
- 11 - Ni90/Cr10 (chromel), 25 μ m de diámetro, Goodfellow Cambridge Ltd., <http://www.goodfellow.com/>. Au 0.07at% Fe, 75 μ m de diámetro, Sigmund Cohn Corp., Mount Vernon N.Y., EE.UU.
- 12 - Mun, E., S.L. Bud'ko, M.S. Torikachvili and P.C. Canfield, Meas. Sci. Technol. **21**, 055104 (2010).
- 13 - Roberts, R.B., Phil. Mag., **36**, 91 (1977).
- 14 - Zlatić, V. and R. Monnier, Phys. Rev. B **71**, 1 (2005).
- 15 - Wilhelm, H., D. Jaccard, V. Zlatić, R. Monnier, B. Delley and B. Coqblin, J. Phys.: Condens. Matter **17**, S823 (2005).
- 16 - Onuki, Y. and T. Komatsubara, J. Magn. Magn. Mater. **63-64**, 281 (1987).
- 17 - van Dijk, N.H., T. Charvolin, B. Få, P. Lejay and J.M. Mignot, Phys. Rev. B **61**, 8922 (2000). Horn, S., E. Holland-Moritz, M. Loewenhaupt, F. Steglich, H. Scheuer, A. Benoit, and J. Flouquet, Phys. Rev. B **23**, 3171 (1981).
- 18 - Behnia, K., D. Jaccard and J. Flouquet, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 5187 (2004).
- 19 - Jaccard, D., K. Behnia and J. Sierro, Phys. Lett. A **163**, 475 (1992).
- 20 - Huo, D., J. Sakurai, O. Maruyama, T. Kuwai and Y. Isikawa, J. Magn. Magn. Mater., **226-230**, 202 (2001).