

JCH-FC
DOC-F
R845

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FISICA

"IMPUREZAS MAGNETICAS EN SUPERCONDUCTORES;
ESTUDIO DE LA TRANSICION MAGNETICO - NO
MAGNETICA EN ALEACIONES SUPERCONDUCTORAS
DE (La, Th)Ce"

MIGUEL R. ROTH F.

TUTOR: DR. MIGUEL KIWI T.

Tesis presentada a la
Facultad de Ciencias en
cumplimiento parcial de
los requisitos para optar
al Título de Doctor en
Física.



SANTIAGO DE CHILE

CHILE

1974

A Jenny y Alejandro
A mis Padres
y a todos aquellos que
sientan que reciben mi afecto . . .

"And in the end, the love you get . . ."

J. Lennon y P. Macartney.

INDICE

	Página
Lista de Figuras	v
Lista de Tablas	vii
Agradecimientos	viii
Resumen	xi
Introducción	1
Sección 1. Introducción Teórica	3
Aleaciones con impurezas magnéticas	6
1-1. Sistemas magnéticos	7
Sistemas con $J > 0$	7
Sistemas con $J < 0$	10
1-2. Sistemas no magnéticos	12
1-3. Transiciones magnético-no magnéticas	15
Sección 2. El Sistema	30
Superconductividad	30
Magnetismo	30
Metalurgia	32
Sección 3. Experimental	33
3-1. Preparación de las muestras	33
3-2. Tratamiento térmico	35
3-3. Mediciones y resultados	36

INDICE

	Página
Lista de Figuras	v
Lista de Tablas	vii
Agradecimientos	viii
Resúmen	xi
Introducción	1
Sección 1. Introducción Teórica	3
Aleaciones con impurezas magnéticas	6
1-1. Sistemas magnéticos	7
Sistemas con $J > 0$	7
Sistemas con $J < 0$	10
1-2. Sistemas no magnéticos	12
1-3. Transiciones magnético-no magnéticas	15
Sección 2. El Sistema	30
Superconductividad	30
Magnetismo	30
Metalurgia	32
Sección 3. Experimental	33
3-1. Preparación de las muestras	33
3-2. Tratamiento térmico	35
3-3. Mediciones y resultados	36

	Página
Sección 4. Conclusiones	56
Comentario acerca de sistemas re-entrantes	63
Referencias	72
Apéndice	75
Superconductividad	75
Calorimetría	77

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	$\Delta C/\Delta C_0$ vs. T_c/T_{c0} para un sistema magnético, un sistema no magnético y un sistema de Kondo . . .	21
2	(a) T_c vs. n para el $(\underline{La}, Gd)Al_2$. (b) T_c vs. n según MHZ para diferentes valores de T_K/T_{c0} . (c) T_c vs. n para el $(\underline{La}, Ce)Al_2$	23
3	T_c vs. n para el $\underline{Th}Ce$	25
4	(a) C^* vs. T_K/T_{c0} según MHZ. (b) $\Delta T_c/n$ vs. T_K/T_{no} según MHZ	27
5	$\Delta T_c/n$ vs. presión para el $\underline{La}Ce$	29
6	(a) T_c vs. concentración de Th para el $(\underline{La}, Th)Ce$. (b) $\Delta T_c/n$ vs. concentración de Th para el $(\underline{La}, Th)Ce$	43
7	Gráficos de C/T vs. T en el estado normal y en el estado superconductor para el $(\underline{La}, Th)Ce$	45
8	Gráficos de C/T vs. T en el estado normal y en el estado superconductor para el $(\underline{La}, Th)Ce$	47
9	Gráficos de C/T vs. T en el estado normal y en el estado superconductor para el $(\underline{La}, Th)Ce$	49
10	Gráficos de C/T vs. T en el estado normal y en el estado superconductor para el $(\underline{La}, Th)Ce$	51
11	$\Delta C/\Delta C_0$ vs. T_c/T_{c0} para el $(\underline{La}, Th)Ce$	53
12	(a) C^* vs. concentración de Th para el $(\underline{La}, Th)Ce$. (b) $\Delta T_c/n$ vs. concentración de Th para el $(\underline{La}, Th)Ce$	55
13	$\Delta T_c/n$ y derivada logarítmica de la resistividad con respecto a T en función de la concentración de Th, para el $(\underline{La}, Th)Ce$	67

Figura		Página
14	$N(E_F)$ vs. concentración de Th	69
15	T_c vs. n de Ce, vs. concentración de Th para el <u>(La, Th)Ce</u>	71

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
I	T_c , $\delta(T_c)$, ΔC , T_c/T_{c0} y $\Delta C/\Delta C_0$ obtenidos calorimétricamente en el <u>(La, Th)Ce</u>	40
II	$k_B N(E_F) \Delta T_c/n$, T_K y C^* medidos	65

AGRADECIMIENTOS

Los agradecimientos de un trabajo como este son necesariamente incompletos y llevan en sí mas de una injusticia por omisión.

Todos aquellos que de una forma u otra contribuyeron directa o indirectamente a esta tesis, integrarían una lista de dimensiones incompatibles con este trabajo.

Sin embargo, y contando con la comprensión tácita de quienes escapan a estas páginas, quisiera mencionar algunas personas sin cuyos aportes científicos en algunos casos, humanos en otros y ámbos en muchos, esta tesis no hubiera sido realizada.

Mis más profundos agradecimientos van dirigidos a cuatro personas. Ellos son Miguel Kiwi por su permanente guía, confianza, apoyo e incansable amistad, Sergio Ortega, compañero de éxitos y desastres, Brian Maple y Carlos Luengo, maestros y amigos incomparables. Cada uno de ellos contribuyó de manera invaluable a esta tesis en sus diferentes etapas de medición, discusión y redacción, además de brindar su apoyo y comprensión en los momentos difíciles en los que el peso de una tesis es mayor que el de una enorme roca.

Mis primeros pasos por las heladas estepas de las Bajas Temperaturas fueron guiados por Al Sweedler, quien al mismo tiempo colocaba Impurezas Magnéticas en mi camino. Por esto, por su amistad y comprensión así como por enseñarme Inglés, mis más sinceros agradecimientos.

Carlo Rizzuto nos trajo su profundo conocimiento al laboratorio, junto a su incomparable humor. No solo sugirió hechos de la mayor importancia para las primeras etapas de este trabajo, sino que se convirtió en un buen amigo de todos nosotros. En particular, su compañía en mi primera salida al exterior, fue una gran ayuda para quien se sintió como llegado de San Rosendo.

A lo largo de mis estudios y mi trabajo, hubo muchas personas a las que siento necesidad de agradecer, siendo ésta una de las listas mas incompletas; ellos son: Octavio Peña, Francis Meunier, Jaime Rössler, Alejandro Cabrera, Rodrigo Ferrer, Juan Bravo, John Huber, Dieter Wohlleben, William Fertig, Lance De Long, Ben Ricks, Nancy McLaughlin, Aron Pinczuk y Gustavo Dussel.

Gran parte de este trabajo fue llevada a cabo en la motivante y hospitalaria atmósfera del grupo del Profesor Bernd T. Matthias en la Universidad de California, San Diego. Mi sincera gratitud.

Al finalizar una tésis, uno desea mirar hacia atrás y recordar a todos aquellos que sin estar ligados a la actividad científica, han sido amistad, apoyo, compañía y calor humano. No quiero dejar de mencionar aquí a Ruth Kiwi, Marcela y Eugenio Ahumada, Ana y José Medina, Julio Aranovich, Aldo Carisi y Mimi Ascher. Los amigos que no aparecen aquí, probarán una vez más su amistad al perdonar mis omisiones.

Entre las Instituciones que merecen mi gratitud por haber hecho posible este trabajo, quisiera mencionar al Convenio Universidad de Chile - Universidad de California, financiado por la Fundación Ford, la que de por sí merece toda mi gratitud. En particular vayan mis agradecimientos al Sr. Peter Bell.

Este trabajo fue parcialmente financiado por la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (CONICYT) en las etapas del trabajo que se desarrollaron en Chile, y por la Air Force Office of Scientific Research, Air Force Systems Command, USAF, según AFOSR Contract No. AFOSR/F44620-72-0017.

RESUMEN

Las mediciones de dos propiedades superconductoras del sistema descrito en esta tesis, son utilizadas para analizar el estado magnético de una impureza paramagnética en una aleación superconductora diluída.

Se midieron la temperatura crítica, T_c , y el salto del calor específico, ΔC , en el sistema $(\text{La}, \text{Th})\text{Ce}$ donde el (La, Th) es la matriz superconductora y el Ce es la impureza diluída (la máxima concentración de impureza utilizada fue 1.7% atómico). Ambas propiedades superconductoras son estudiadas en función de la composición de la matriz, la cual es variada en todo el rango desde La puro hasta Th puro.

A partir de los resultados experimentales, se concluye la existencia de un cambio en el carácter magnético de la impureza a medida que se varía la composición de la matriz, siendo el sistema magnético en el lado de las aleaciones concentradas en La y no magnético en las aleaciones ricas en Th.

La depresión inicial de la temperatura crítica presenta un máximo para las muestras de $(\text{La}_{.55}\text{Th}_{.45})\text{Ce}$. Este resultado se compara con las mediciones en las que se describe la transición magnético-no magnética del LaCe bajo presión.

Por medio de la relación entre el salto del calor específico

en la transición superconductor y la temperatura crítica se comprueba que el mecanismo de supresión de superconductividad es el de destrucción de los pares de Cooper en el límite magnético, mientras que en el no magnético, el mecanismo es el de debilitamiento de la interacción atractiva entre los electrones de los pares.

Los resultados se comparan con dos teorías existentes, a saber los cálculos de Müller-Hartmann y Zittartz y el modelo fenomenológico de Coqblin. Se concluye la necesidad de una teoría en la que el momento magnético de la impureza fluctúe con una frecuencia propia variable, desde el límite de las fluctuaciones lentas (comparadas con $k_B T$) en el extremo magnético de la teoría, hasta el límite no magnético en el cual el momento fluctúa rápidamente.

Finalmente, se describen las técnicas y los aparatos utilizados en los procesos de medición descritos.

INTRODUCCION

El problema de las impurezas magnéticas en superconductores, ha atraído la atención de un gran número de investigadores en los últimos años. En este período, se ha acumulado gran cantidad de información teórica y experimental. Una serie de trabajos de revisión han sido publicados recientemente entre los cuales el trabajo de M. B. Maple¹ y el de C. Rizzuto² ofrecen una visión actualizada de las teorías y experimentos relevantes.

La razón del interés en este campo es que las propiedades superconductoras (temperatura crítica, calor específico, campo crítico) son sensibles a la presencia y comportamiento de las impurezas. De este modo, superconductividad es utilizada como una herramienta en el estudio del magnetismo metálico.

En esta tesis se investigan dos propiedades superconductoras, la temperatura crítica T_c , y el salto del calor específico ΔC del sistema $(La, Th)Ce$. En este sistema, la impureza presenta un carácter magnético que depende de la composición de la matriz metálica, (La, Th) , siendo magnético en las aleaciones ricas en La y no magnético en las aleaciones concentradas en Th.

Para comenzar daremos una breve introducción teórica, ejemplificada con datos tomados de la literatura para familiarizar al lector con las características de los superconductores en presencia de impurezas magnéticas y dar mayor claridad a los experimentos que se

describen en la Sección 3. La Sección 2 presenta las características del sistema elegido y las motivaciones que llevaron a este trabajo.

La Sección 4 esta dedicada a la discusión de los resultados experimentales y su confrontación con algunas de las teorías existentes, así como a las conclusiones de este trabajo. Por último, y a modo de Apéndice, se describen brevemente los aparatos y las técnicas empleadas.

SECCION 1. INTRODUCCION TEORICA

Algunos metales, aleaciones metálicas, compuestos intermetálicos y semiconductores presentan el fenómeno de superconductividad al ser enfriados a muy bajas temperaturas (la temperatura de transición mas alta que se conoce es de 23°K). Este estado superconductor presenta propiedades electromagnéticas y termodinámicas que lo diferencian del estado normal, como por ejemplo, su resistividad eléctrica nula, su diamagnetismo perfecto y su calor específico discontinuo asociado con la temperatura crítica.

Ya en 1913 Kamerlingh Onnes,³ el descubridor de la superconductividad, notó que el estado superconductor era destruído al hacer circular una corriente crítica a través del superconductor. En 1916 Silsbee señaló que el efecto de la corriente era el de generar un campo magnético, responsable en última instancia de la destrucción del estado superconductor. Este campo magnético por encima del cual no existe estado superconductor se denomina campo crítico; la temperatura crítica y el campo crítico son característicos del material superconductor. Por debajo del campo crítico, un superconductor enfriado por debajo de su T_c en presencia de un campo magnético, expulsa el campo fuera del material, como fuera demostrado por Meissner y Ochsenfeld⁴ (Efecto Meissner).

El estado superconductor es un estado ordenado⁷ (su energía es menor que la del estado normal para temperaturas menores que T_c) de

los electrones de conducción del superconductor. De acuerdo con la teoría de Bardeen, Cooper y Schrieffer,⁵ los electrones se ordenan por pares ligados por una interacción atractiva descritos por una función de onda macroscópica del sistema ordenado, de modo que sus momentos lineales y spins sean opuestos, (\underline{k} y $-\underline{k}$; \underline{s} y $-\underline{s}$) donde \underline{k} es el momento lineal y \underline{s} el spin del electrón de conducción. Las propiedades magnéticas de los superconductores están ligadas a la supervivencia o destrucción de estos pares en presencia de campos magnéticos externos o impurezas magnéticas en el material. En ambos casos, la perturbación producida por el campo magnético o las impurezas, actúa con signo opuesto sobre los miembros del par superconductor.⁶

En el caso de un campo externo, el Hamiltoniano de un electrón incluye el término

$$\frac{1}{2} m (\underline{k} \cdot \underline{A} + \underline{A} \cdot \underline{k}) ,$$

donde \underline{A} es el potencial vector del campo magnético; este término cambia de signo al actuar sobre electrones de momento lineal opuesto.

La interacción de un electrón de conducción con un momento localizado en la impureza puede ser descrita por un término en el Hamiltoniano de forma:

$$J (\underline{S} \cdot \underline{s}) ,$$

donde \underline{S} es el momento magnético de la impureza y J es una constante; este término actúa también con signo distinto sobre cada uno de los electrones del par.

La presencia de cualquiera de estos términos en el Hamiltoniano total del sistema, destruye su invariancia frente a inversión temporal. En efecto, si llamamos K al operador de inversión temporal, definido por su efecto sobre la función de onda de un electrón,

$$K\phi(r, s) = \phi^*(r, -s) \quad \text{y} \quad K\phi(r, -s) = -\phi^*(r, s) .$$

En términos de las Matrices de Pauli, este operador se puede escribir

$$K = i\sigma_y C ,$$

donde C indica el operador que toma el complejo conjugado, simbolizado por $*$.

El conmutador del Hamiltoniano total para el caso del campo externo es [†]

$$\frac{dK}{dt} = \frac{1}{\hbar} [K, H] = \frac{ie}{m\hbar c} (\underline{k} \cdot \underline{A} + \underline{A} \cdot \underline{k}) ;$$

como se ve, el hecho que ambos operadores no conmuten, se debe exclusivamente a la presencia de una interacción no simétrica en los electrones del par.

Analogamente para el caso de impurezas magnéticas, el conmutador del Hamiltoniano total con el operador de inversión temporal es

$$\frac{dK}{dt} = \frac{i}{\hbar} [K, H] = \frac{2iK}{\hbar} \underline{S} \cdot \underline{s} .$$

[†] Cuando no se tienen en cuenta los efectos del spin, como en este caso, el operador K es simplemente $K = C$.

En ambos casos, la presencia de estas interacciones no simétricas lleva a fuertes reducciones de la temperatura crítica y a la eventual supresión del estado superconductor.

En el caso en que el Hamiltoniano no es invariante frente a inversión temporal, la vida media de los pares superconductores está dada por la inversa del denominado parámetro de destrucción de pares. Cuando el Hamiltoniano conmuta con K , la vida media de los pares es infinita.

Aleaciones con impurezas magnéticas

Cuando una impureza de un metal de transición con una capa d o f incompleta es disuelta en una matriz metálica, pueden presentarse dos situaciones generales; si la impureza conserva un momento magnético, el sistema matriz-impureza se denomina magnético. En el caso en que el momento magnético del ión libre se pierde, el sistema se llama no magnético.

En un sistema en el cual se colocan impurezas, las correlaciones intra-atómicas que dan lugar a la Regla de Hund, compiten con las interacciones entre el momento magnético localizado y los electrones de conducción; estas interacciones tienden a deslocalizar los electrones de la capa incompleta, llevándolos a la banda de conducción (hibridización). Si las correlaciones internas son dominantes, la impureza conserva un momento magnético mientras que si el proceso de hibridización es dominante, el sistema es no magnético.

1-1. Sistemas magnéticos

En estos sistemas, como se dijo, la impureza conserva un momento magnético que puede ser similar o menor al momento iónico.

Las propiedades del estado normal muestran en estos sistemas una susceptibilidad magnética que depende de la temperatura bajo la forma de una ley de Curie o de Curie-Weiss⁷ y una resistividad eléctrica que puede presentar o no una anomalía a bajas temperaturas.

La interacción del momento magnético localizado de la impureza con los electrones de conducción es descrita por el Hamiltoniano de interacción mencionado más arriba

$$H_{\text{int}} = -2 J \underline{S} \cdot \underline{s} , \quad (1)$$

donde J es la constante de acoplamiento de la interacción de intercambio.

Además es necesario distinguir dos casos, a saber, aquellos sistemas en los que el acoplamiento entre los electrones de conducción y el momento magnético es ferromagnético ($J > 0$) y aquellos en los que el acoplamiento es antiferromagnético ($J < 0$).

Sistemas con $J > 0$

Estos sistemas tienen una susceptibilidad magnética que obedece una ley de Curie y no presentan anomalía en su resistividad eléctrica.

Abrikosov y Gor'kov⁸ (llamados AG en adelante) investigaron la influencia de impurezas magnéticas sobre el estado superconductor, suponiendo que los momentos magnéticos están orientados al azar en

la aleación.

A partir del Hamiltoniano completo

$$H = H_{\text{BCS}} + H_{\text{int}} ,$$

AG calcularon el efecto de las impurezas sobre el estado superconductor en la primera aproximación de Born, encontrando una expresión para T_c en función del parámetro de destrucción de pares α

$$\ln\left(\frac{T_c}{T_{\text{co}}}\right) = \psi\left(\frac{1}{2}\right) - \psi\left(\frac{1}{2} + 0.14 \frac{T_{\text{co}}}{T_c} \frac{\alpha}{\alpha_{\text{cr}}}\right), \quad (2)$$

donde T_{co} es T_c de la matriz pura, α es independiente de la temperatura, dependiendo fundamentalmente de la concentración de impurezas y α_{cr} es el valor de α para el cual T_c es nula. ψ es la función di-gamma o derivada logarítmica de la función gamma.⁴⁷

Como fuera mencionado antes, la presencia de (1) en el Hamiltoniano total, destruye la invariancia del sistema frente a inversión temporal. En consecuencia los pares superconductores tienen una vida media finita τ dada por

$$\tau^{-1} = \alpha = n N(E_F) J^2 \underline{S}(\underline{S} + 1),$$

donde n es la concentración atómica de impurezas, $N(E_F)$ es la densidad de estados al nivel de Fermi para una dirección del spin.

Los cálculos de AG predicen asimismo el comportamiento del salto del calor específico en la transición superconductor.⁹ Para un

superconductor de BCS, el salto del calor específico esta relacionado con T_c por la relación

$$\Delta C = 1.43 \gamma T_c, \quad (3)$$

donde γ es la constante del calor específico electrónico.

Para superconductores con impurezas magnéticas y acoplamiento ferromagnético entre los electrones de conducción y el momento localizado, el comportamiento de ΔC está mostrado en la Figura 1. Aquí se ha representado la relación entre el salto normalizado $\Delta C/\Delta C_0$ y la temperatura crítica normalizada, T_c/T_{c0} , donde ΔC_0 y T_{c0} son ΔC y T_c del superconductor puro, respectivamente. A modo de ejemplo de los sistemas descritos en este párrafo, hemos incluido los datos del $(\underline{\text{La}}, \text{Gd})\text{Al}_2$.⁴⁶

La relación (2) ha sido verificada para varios sistemas y entre ellos elegimos nuevamente el $(\underline{\text{La}}, \text{Gd})\text{Al}_2$ como representativo; los datos correspondientes están representados en la Figura 2(a).¹⁰

Al calcular las magnitudes físicas en la primera aproximación de Born, éstas dependen cuadráticamente de J . Esto excluye la posible influencia de J negativos sobre estas magnitudes físicas. Precisamente el efecto que se discute en el próximo párrafo supone que J sea menor que cero.

Sistemas con $J < 0$

Estos sistemas presentan una susceptibilidad magnética que obedece una ley de Curie-Weiss y su resistividad muestra un mínimo a bajas temperaturas, junto con un crecimiento lineal en $\ln T$ para temperaturas menores que la del mínimo. Siempre usando el Hamiltoniano (1) con $J < 0$, Kondo¹¹ demostró la existencia de un mínimo y una divergencia logarítmica en la resistividad de algunos metales con impurezas magnéticas. La contribución magnética a la resistividad calculada por Kondo es

$$\Delta\rho = n\rho_m [1 + 4JN(E_F) \ln(T/T_F)] ,$$

donde ρ_m es la parte de la resistividad que depende del spin, calculada en la primera aproximación de Born. Esta expresión es válida para temperaturas mayores que la temperatura de Kondo, T_K definida como

$$T_K = T_F \exp(1/JN(E_F))$$

donde T_F es la temperatura de Fermi.

Recientemente Müller-Hartmann y Zittartz¹² (MHZ) resolvieron en forma exacta el desacoplamiento de Nagaoka¹³ de las funciones de Green para el problema de Kondo.

Los cálculos de MHZ fueron aplicados a superconductores con impurezas magnéticas con acoplamiento antiferromagnético, incluyendo de este modo el efecto Kondo en los mismos. El principal parámetro de la teoría de MHZ es la relación entre la temperatura de Kondo y T_{CO} .

De acuerdo a MHZ las propiedades superconductoras de los sistemas cambian considerablemente de acuerdo que T_K/T_{co} sea mayor o menor que 1. La Figura 2(b) muestran las curvas de T_c en función de n , calculadas por MHZ.¹⁴

Varios sistemas que presentan anomalías en su resistividad eléctrica a bajas temperaturas, presentan curvas de T_c en función de n que desvían considerablemente de la curva de AG y que son cualitativamente descritas por las predicciones de MHZ. Entre ellos, el $(\underline{La}, Ce)Al_2$ presenta un comportamiento sorprendente, tal como puede verse en la Figura 2(c),¹⁵ en la cual se aprecia que el sistema presenta dos temperaturas de transición en un rango reducido de n . A medida que disminuye la temperatura, el sistema se vuelve superconductor en T_{c1} ; si la temperatura disminuye aun más, el sistema se vuelve normal nuevamente en T_{c2} .

En la teoría de MHZ, el parámetro de destrucción de pares depende no sólo de la concentración de impurezas sino también de la temperatura. Este parámetro presenta un máximo para $T = T_K$ y puede explicar cualitativamente el curioso comportamiento del $(\underline{La}, Ce)Al_2$. En efecto, para sistemas en los que $T_K < T_c$, se debe observar una primera transición al estado superconductor en $T = T_c$; por debajo de esta temperatura el sistema permanece superconductor hasta que el parámetro de destrucción de pares alcanza un valor incompatible con el estado superconductor, volviendo el sistema al estado normal.

Teóricamente debiera observarse una tercera transición al estado superconductor, una vez que el parámetro de destrucción de pares haya pasado por su máximo y se haya disminuido suficientemente la temperatura, pero esto no ha sido observado experimentalmente.

El salto del calor específico de estos sistemas, llamados a menudo superconductores de Kondo, es diferente del comportamiento observado en los sistemas con $J > 0$ descritos más arriba. Esto se puede apreciar en la Figura 1 para el $(\underline{\text{La}}, \text{Ce})\text{Al}_2$.⁴⁶

1-2. Sistemas No Magnéticos

En estos sistemas, la impureza pierde su carácter magnético, lo cual lleva a una susceptibilidad magnética de Pauli y un comportamiento normal de la resistividad. Sin embargo existen sistemas con impurezas que tienen una capa d o f incompleta, que deprimen la temperatura crítica en una forma intermedia entre los sistemas magnéticos, donde la depresión es fuerte y aquellos sistemas con impurezas simplemente no magnéticas (p. ej. metales con capa d o f completa). Esto fue notado originalmente por Boato et al.¹⁶ en su estudio de la temperatura crítica del Al con impurezas de la primera fila de los metales de transición (féricos). Desde los trabajos de Friedel¹⁷ y Anderson¹⁸ se entiende el carácter aparentemente no magnético de algunas impurezas de transición, como debido a que los estados d o f, degenerados en energía con estados de la banda de conducción, se convierten en niveles resonantes ensanchados o niveles virtuales.

El efecto de estos estados resonantes fue estudiado por primera vez por Zuckermann.¹⁹ En su modelo, los electrones de conducción encuentran una alta densidad de estados d o f en el lugar de la impureza, dando lugar a una depresión inicial de T_c que es lineal en n y que es inversamente proporcional al ancho Δ del nivel virtual. Al comparar este modelo con los datos experimentales, el modelo da lugar a niveles demasiado angostos como para ser compatibles con el carácter no magnético de los niveles virtuales.

Esta discrepancia fue superada por teorías posteriores²⁰ mediante la inclusión de una repulsión Coulombiana intra-atómica U , de los electrones d en el sitio de la impureza. Cuando un par superconductor resuena en el nivel virtual, los electrones apareados de spin opuesto, se repelen fuertemente debido a esta interacción Coulombiana. Esto lleva a un debilitamiento neto de la interacción atractiva de BCS y en consecuencia a una disminución de la temperatura crítica.

Recientemente A. B. Kaiser²¹ derivó las propiedades de aleaciones superconductoras con impurezas no magnéticas. La temperatura crítica esta dada por una exponencial modificada

$$\frac{T_c}{T_{co}} = \exp \left\{ \frac{-(A + B)n}{\lambda (1 - Bn)} \right\}, \quad (4)$$

donde

$$A = \frac{N_d(E_F)}{N(E_F)}$$

y

$$B = \frac{N_d(E_F) N_d(E_F) U_{ef}}{N(E_F) (2L + 1)\lambda} ;$$

aquí $N_d(E_F)$ es la densidad de estados local en el sitio de la impureza para una dirección del spin, λ es la constante de acoplamiento de BCS y U_{ef} es la interacción Coulombiana intra-atómica definida por Schrieffer y Mattis.²² En términos de los parámetros del modelo de Anderson Δ , E_d y U , tenemos:

$$N_d(E_F) = \frac{2L + 1}{\pi} \frac{\Delta}{\Delta^2 + E_d^2}$$

$$E_d = \Delta \cot \left\{ \frac{\pi \langle N \rangle}{2(2L + 1)} \right\} \quad \langle N \rangle \text{ es el número de ocupación de estados de impurezas.}$$

$$U_{ef} = \frac{U}{1 + (U/\pi E_d) \tan^{-1}(E_d/\Delta)}$$

En esta teoría, las aleaciones son superconductores de BCS y por lo tanto es válida la relación lineal (3) para el salto del calor específico y T_c . Si γ no varía el agregar impurezas no magnéticas (presunción válida para bajas concentraciones), la ley de estados correspondientes de BCS se puede escribir como:

$$\frac{\Delta C}{\Delta C_o} = \frac{T_c}{T_{co}} \quad (5)$$

donde ΔC_0 y T_{c0} son respectivamente el salto y la temperatura crítica del superconductor puro.

En esta teoría la temperatura de transición es reducida por dos mecanismos, a saber, la presencia de una alta densidad de estados d o f en el sitio de la impureza y el debilitamiento de la interacción atractiva de los electrones, siendo el Hamiltoniano invariante frente a inversión temporal.

El ThCe^{23} ha sido mencionado como el ejemplo clásico de sistema no magnético y los datos experimentales obtenidos para este sistema han sido ajustados a la teoría de Kaiser. La Figura 3 muestra el gráfico de T_c en función de n para el ThCe y su ajuste teórico. Los valores obtenidos de estas mediciones para los parámetros de Anderson son satisfactorios y coinciden con otras mediciones de los mismos.¹ En la Figura 1 se aprecia el acuerdo del salto del calor específico con la relación lineal de BCS predicha para este tipo de sistemas.³⁸

1-3. Transiciones Magnético - No Magnéticas

Las teorías descritas hasta ahora, tratan el problema de una impureza en un estado magnético o no magnético bien definido. Sin embargo varios experimentos, en particular el trabajo de Maple et al.²⁴ sobre la T_c del LaCe bajo presión, el de Boato et al.²⁵ en $(\text{Zn, Al})\text{Mn}$ y el de Huber et al.²⁶ en $(\text{Th, Y})\text{Ce}$, indican la posibilidad de un cambio continuo del carácter magnético de la impureza. En efecto, el trabajo de Maple et al. da evidencia acerca del hecho que el Ce se comporta

como impureza magnética en La para presión ambiente y como no magnético para muy altas presiones. A presiones intermedias, del orden de 20 kbar el cambio del carácter magnético de la impureza tiene efectos notables sobre las propiedades normales y superconductoras, como ser la resistividad eléctrica y T_c respectivamente.

Presentaremos dos de los enfoques teóricos publicados en los últimos años al respecto, ya que serán usados posteriormente en el análisis de los resultados de este trabajo.

Dentro del mismo esquema descrito en la Sección 1-1 para superconductores magnéticos con $J < 0$, MHZ¹⁴ estudiaron el comportamiento de la pendiente inicial de T_c , $\Delta T_c/n|_{n=0}$ en función del parámetro de la teoría T_K/T_{c0} . De acuerdo a MHZ, el límite magnético se obtiene para valores del parámetro mucho menores que 1, mientras que el no magnético se obtiene con el parámetro tendiendo a infinito. Como se ve en la Figura 4(b), la pendiente inicial presenta un máximo para T_K/T_{c0} aproximadamente igual a 10. Esto está en acuerdo cualitativo con los experimentos de Maple et al.; este acuerdo no puede pasar de ser cualitativo, ya que no hay manera de relacionar el parámetro de la teoría con la presión externa.

MHZ estudiaron también el comportamiento del salto del calor específico en la transición magnético-no magnética.²⁷ La Figura 4(a) muestra el comportamiento de la pendiente inicial del salto, C^* definido como

$$C^* = \frac{d(\Delta C / \Delta C_0)}{d(T_c / T_{co})} \bigg|_{\frac{T_c}{T_{co}} = 1} \quad (6)$$

en función del parámetro de la teoría. Como se puede ver C^* tiende al valor correcto predicho por AG para valores de $T_K/T_{co} \ll 1$, para pasar por un máximo y luego tender nuevamente al valor de AG para el límite no magnético. Este último resultado está en contradicción con el valor de C^* para sistemas no magnéticos, que al seguir una relación lineal de BCS tienen un valor de $C^* = 1$.

Otra forma de encarar el problema de la transición magnético-no magnética fue propuesto por Coqblin et al.²⁸ (CTM en adelante), mediante un modelo fenomenológico encuadrado en el modelo de Anderson.

Incluyendo scattering de potencial en la transformación de Schrieffer y Wolff,²⁹ CTM calcularon el valor aproximado de la constante de acoplamiento J . En general J se puede escribir como

$$J = J_0 + J_1$$

donde J_0 es el factor de Heisenberg y J_1 toma en cuenta la posible existencia de hibridización del nivel localizado de la impureza y los estados de la banda de conducción. En la mayoría de las tierras raras J_1 es despreciable (la división de J en dos términos es hasta cierto punto arbitraria, ya que la magnitud medida es siempre J ; esta división ad hoc se hace para los efectos de la interpretación teórica).

Sin embargo para el caso del LaCe, J_1 se vuelve dominante por la presencia del nivel 4f del Ce ligeramente por debajo del nivel de Fermi del La. CTM calcularon J para este caso, despreciando J_0 , obteniendo

$$J = \frac{2 V_{kf}^2 \epsilon}{\epsilon^2 + \Delta^2} = \frac{1}{\pi n_s(E_F)} \frac{2 \Delta \epsilon}{\Delta^2 + \epsilon^2},$$

donde V_{kf} es el elemento de matriz de la hibridización, ϵ la energía que separa el nivel 4f del Ce del nivel de Fermi y $\Delta = \pi |V_{kf}| n_s(E_F)$ es el ancho del nivel 4f ensanchado por la hibridización en la aproximación de Hartree-Fock. $n_s(E_F)$ designa la densidad de estados al nivel de Fermi para una dirección del spin. J obtenida de esta manera es utilizada en la expresión de AG para la pendiente inicial de T_c

$$\frac{\Delta T_c}{n} = \frac{\pi^2}{8} \frac{n_s(E_F)}{k_B} S(S+1) J^2,$$

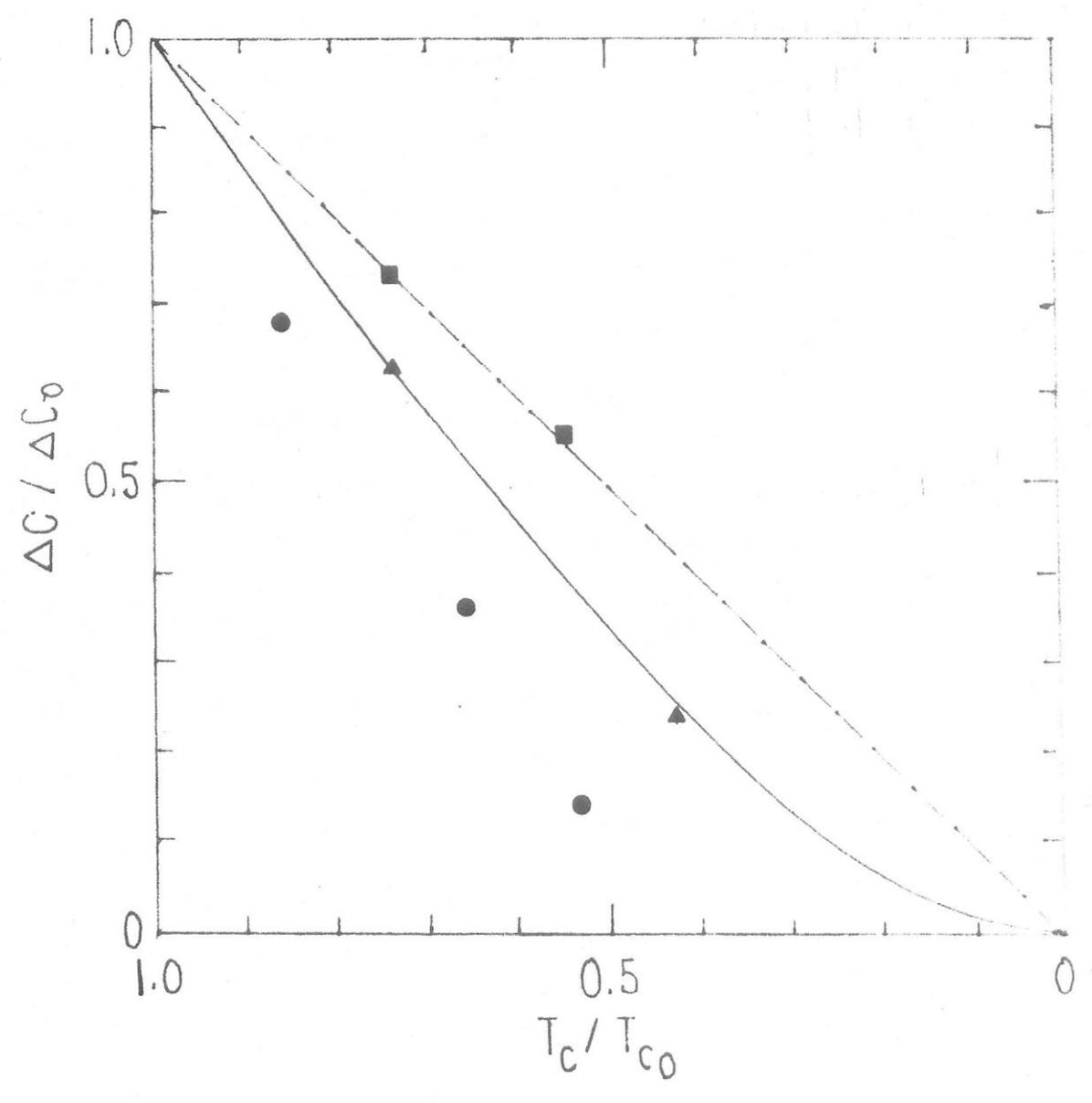
obteniendo

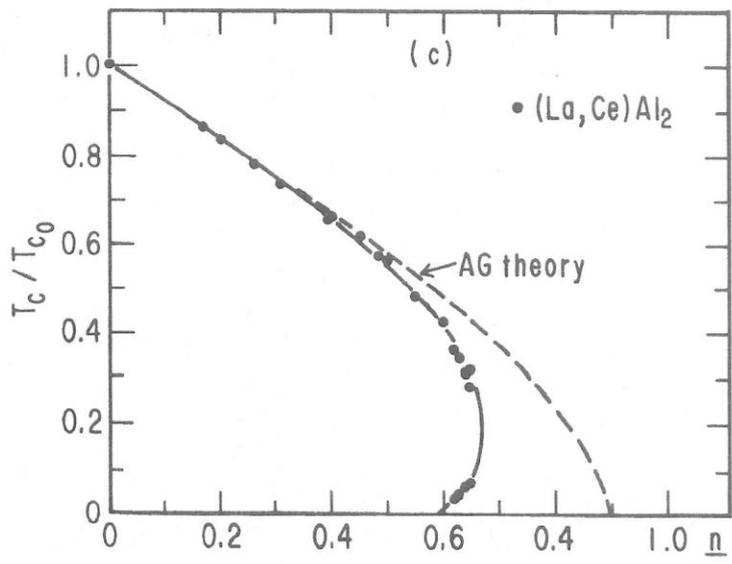
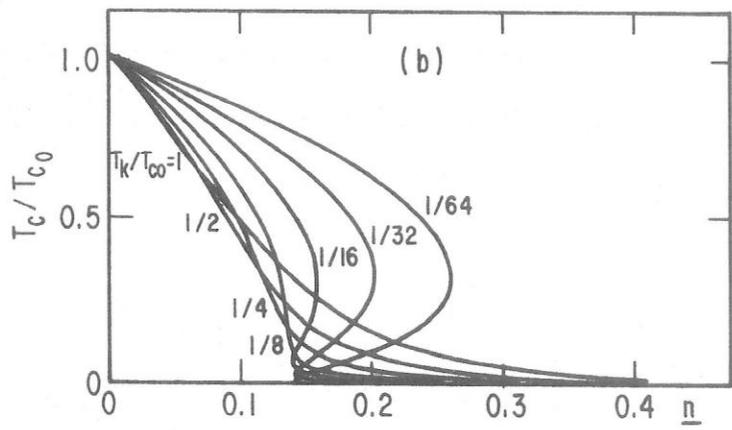
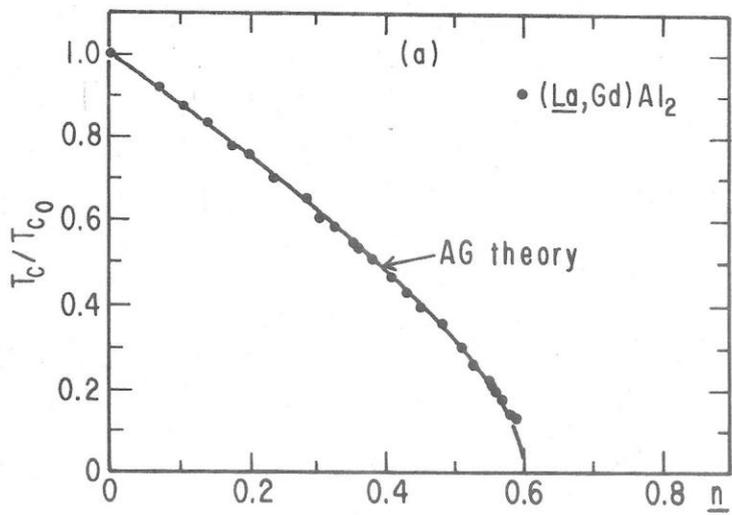
$$\frac{\Delta T_c}{n} = \frac{S(S+1)}{8 k_B n_s(E_F)} \left(\frac{2 \Delta \epsilon}{\epsilon^2 + \Delta^2} \right)^2. \quad (7)$$

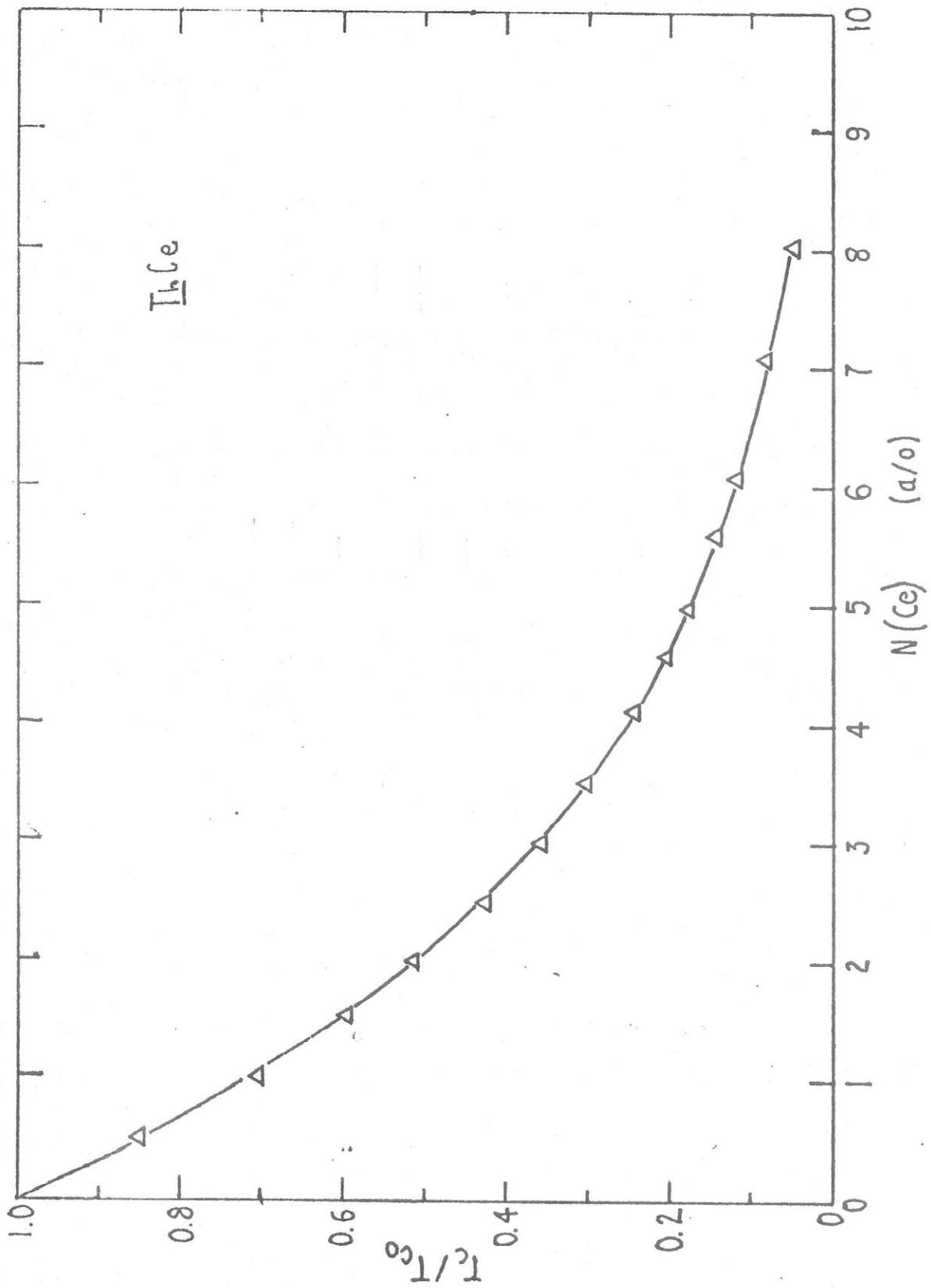
La expresión obtenida presenta un máximo para $\epsilon = -\Delta$ y se anula para $\epsilon = 0$. Suponiendo una variación lineal de ϵ con la presión, CTM han ajustado los datos de Maple et al. del LaCe bajo presión, como se ve en la Figura 5. En el lado no magnético se ha utilizado la teoría de Ratto y Blandin para aleaciones no magnéticas. El enfoque de CTM

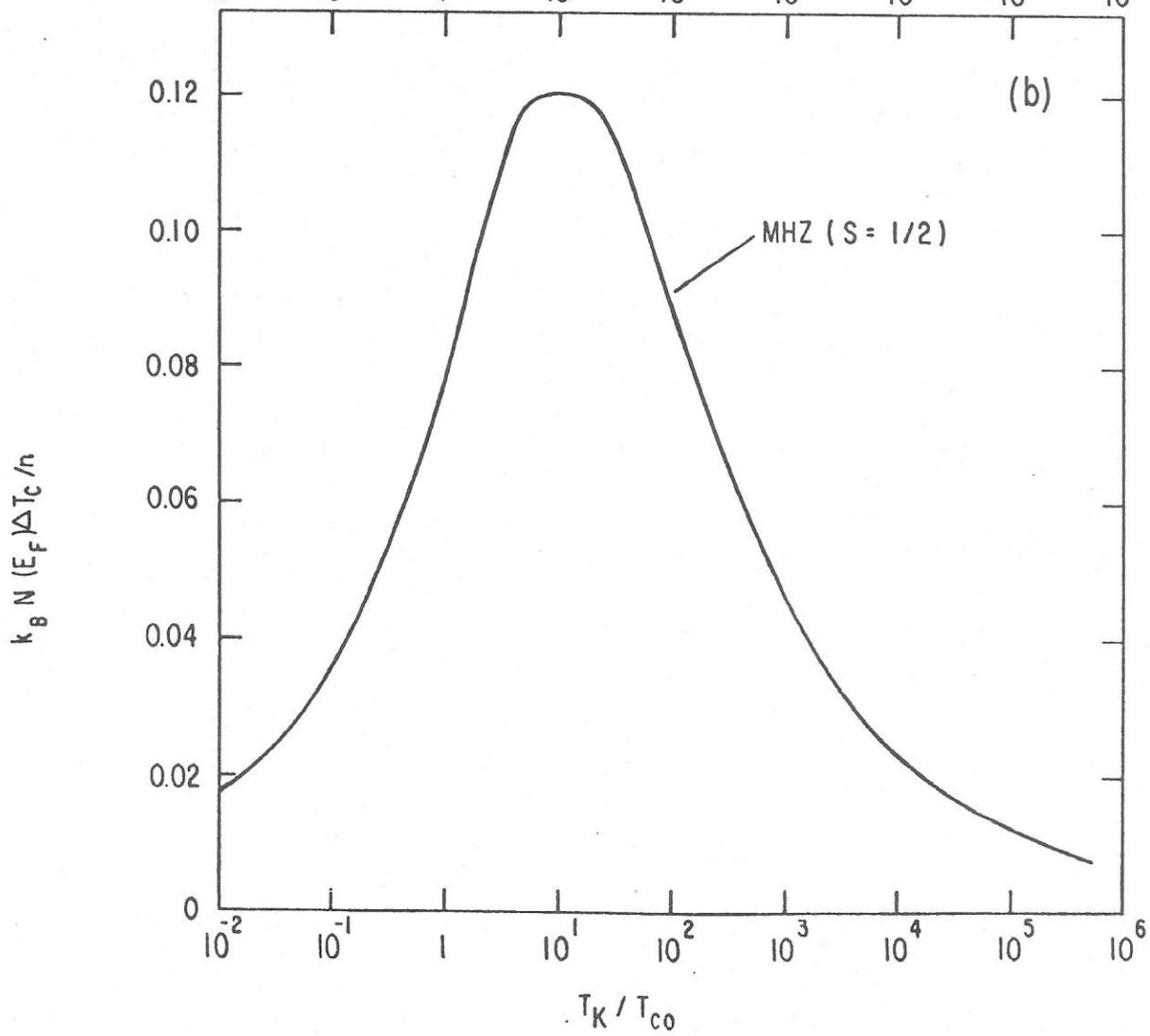
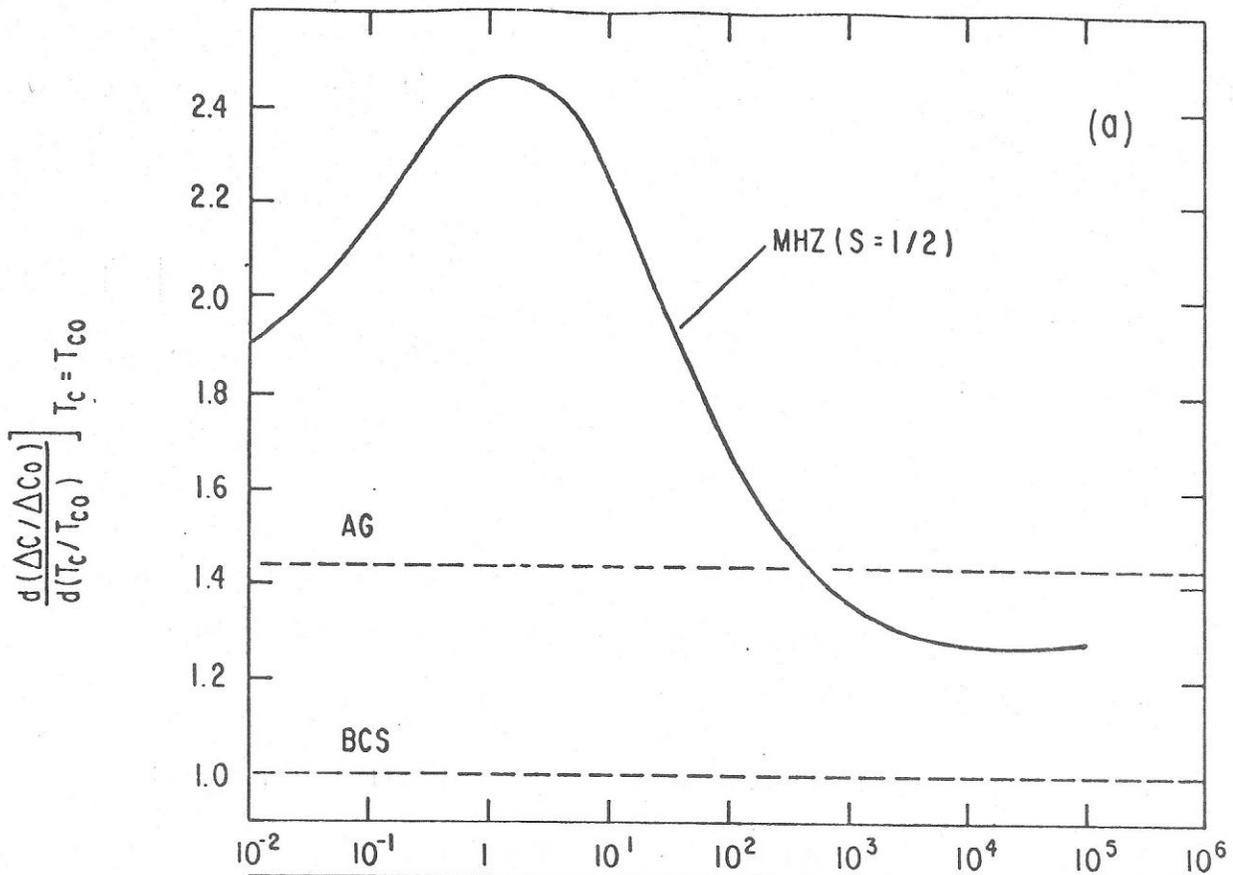
no provee una transición continua de un estado no magnético a uno magnético como sería de esperar de una teoría general. Sin embargo, un cálculo reciente de A. Theumann empleando integrales funcionales ha permitido la descripción continua de la pendiente inicial de T_c . Los resultados de A. Theumann en el lado magnético coinciden con los obtenidos por CTM en el marco de la transformación de Schrieffer y Wolff.³⁰

Otras teorías recientes que no serán descritas en detalle aquí, han agregado nuevos antecedentes sobre el problema. Entre ellas cabe mencionar el tratamiento completo del Hamiltoniano de Anderson en la aproximación de Hartree-Fock, debida a Shiba³¹ y el trabajo de Kiwi y Rössler³² quienes introdujeron el efecto de las fluctuaciones localizadas del spin en las propiedades superconductoras de aleaciones diluidas.



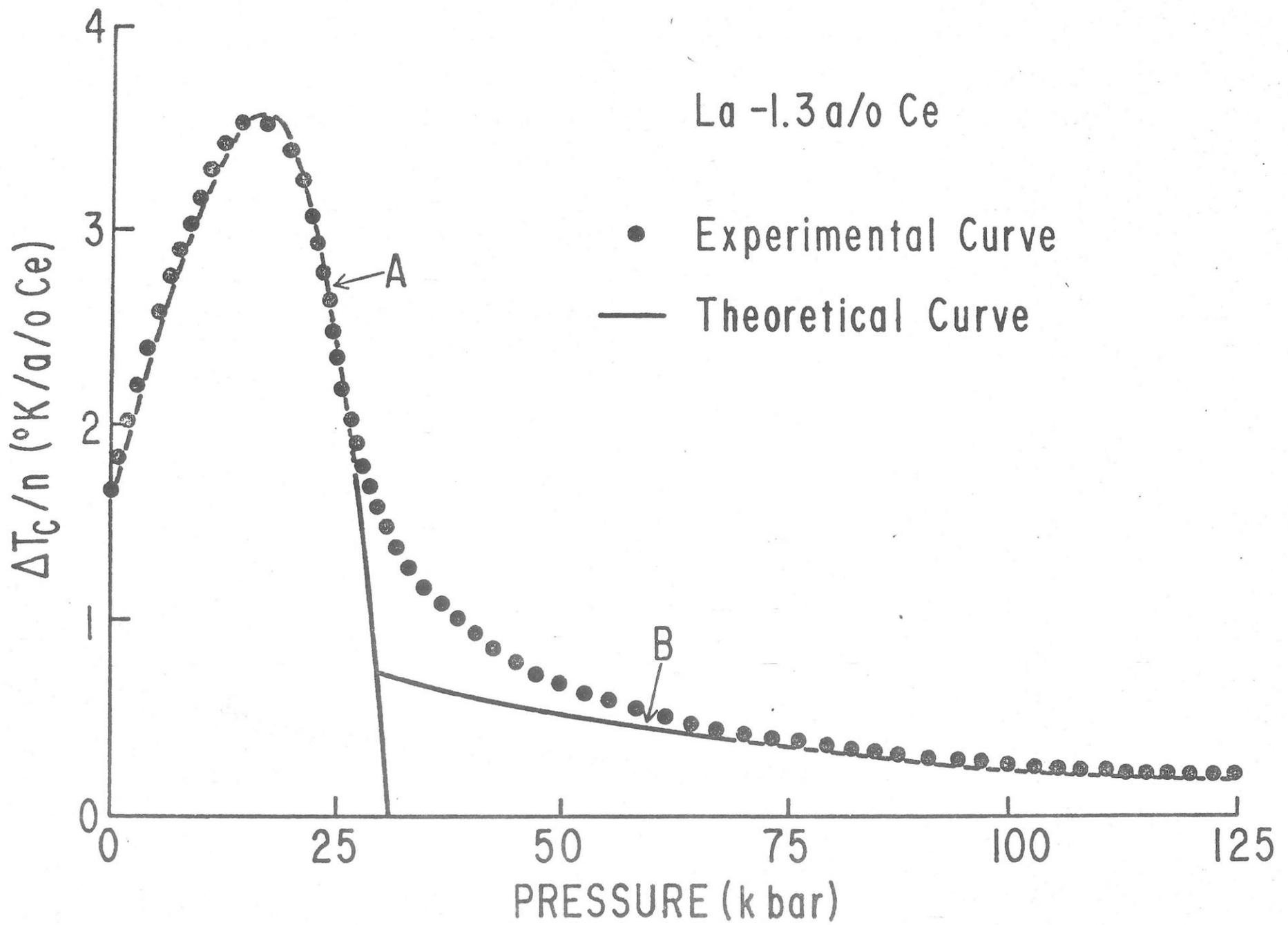






La -1.3 a/o Ce

● Experimental Curve
— Theoretical Curve



SECCION 2. EL SISTEMA

El sistema estudiado en esta tesis es el $(\text{La}_{1-x}, \text{Th}_x)_{1-y} \text{Ce}_y$ donde $0 \leq x \leq 1$, e $y \ll 1$. La matriz esta formada por una aleación de La y Th de composición variable y el Ce es la impureza cuyo comportamiento magnético se desea estudiar en relación al cambio de concentración de la matriz.

Este sistema fue elegido por sus propiedades superconductoras, magnéticas y metalúrgicas, que lo hacen particularmente apropiado para el estudio propuesto.

Superconductividad

El hecho importante desde este punto de vista es que la matriz es una aleación superconductora en todo su rango de composición, con temperaturas relativamente altas como para permitir el uso de equipos convencionales de bajas temperaturas. Las temperaturas extremas son: 6.0°K para el La puro y 1.36°K para el Th puro. Para las aleaciones las temperaturas varían en ese rango.

Magnetismo

Las propiedades magnéticas de este sistema ofrecen la posibilidad de estudiar la transición magnético-no magnética de la impureza en un rango muy amplio, solo alcanzado hasta ahora en los experimentos con muy altas presiones.²⁴ Puesto que el LaCe es un sistema magnético y el ThCe es no magnético cabe esperar una transición al variar la

composición de la matriz, de manera similar a la demagnetización de las impurezas de Ce en La bajo presión. El hecho de trabajar a presión ambiente permite realizar mediciones difíciles de efectuar bajo presión, debido a complicaciones técnicas, como por ejemplo, el estudio del calor específico.

El LaCe es un sistema en el cual el efecto Kondo es importante; esto fue notado por primera vez por Sugawara y Eguchi³³ quienes encontraron un mínimo en la resistividad eléctrica a 6°K. Experimentos posteriores^{34, 51, 52} confirmaron la suposición de que el LaCe es un sistema de Kondo con una temperatura de Kondo del orden de 0.2°K. Puesto que la temperatura crítica del La es de 6°K, nos encontramos frente a un sistema en el que la relación T_K/T_{co} es mucho menor que 1.

Por otra parte, el ThCe es no magnético a bajas temperaturas.³⁵ Su resistividad no presenta anomalía alguna a bajas temperaturas, mientras que su susceptibilidad magnética disminuye en forma monótona por debajo de los 300°K. Asimismo, recientes mediciones de la potencia termoeléctrica³⁶ concluyen que el ThCe puede ser interpretado en términos de niveles virtuales no magnéticos por debajo de 100°K. Sus propiedades superconductoras confirman lo expuesto en este sentido.²³

Es claro que desde el punto de vista magnético, el sistema que se propone tiene propiedades claramente diferentes en sus extremos y que el cambio de la composición de la matriz debe inducir la transformación magnética.

Metalurgia

Desde este punto de vista, las ventajas de este sistema son enormes. Sus tres componentes tienen solubilidad ilimitada entre ellos, condición raramente encontrada. Esto permite preparar muestras de (La, Th) en las que el Ce sustituye a ambos componentes de la matriz. Correctamente preparadas, estas muestras presentan homogeneidad de fase cúbica en todo el rango de composición.

En resumen, nos encontramos frente a un sistema superconductor de temperaturas accesibles, metalúrgicamente simple y con propiedades magnéticas de sumo interés.

SECCION 3. EXPERIMENTAL

3-1. Preparación de muestras

Todas las muestras utilizadas en estos experimentos fueron preparadas por fundición directa de sus componentes bajo atmósfera inerte por medio de un horno de arco. Este método consiste en hacer pasar una corriente continua elevada a través de la muestra, la que descansa sobre una superficie de cobre limpia y refrigerada por agua. El arco eléctrico se establece desde un electrodo móvil de tungsteno, a través de un gas noble ionizado. Los gases usados comunmente son argón o helio, presentando el primero una serie de ventajas en cuanto a la estabilidad del arco. Mediante enjuagues cuidadosos de la atmósfera del horno con el gas noble de alta pureza, y por la presencia de una muestra de Zr que se funde previamente a la muestra deseada (getter), se logra una atmósfera libre de oxígeno y nitrógeno en la que se puede fundir la muestra sin riesgo de oxidación o formación de nitratos de alto punto de fusión.

Los materiales empleados en estas muestras fueron: Lantano de Johnson Matthey, de 99.99% de pureza, Cerio de Johnson Matthey de la misma pureza que el La, y Torio de Wilshire Chemical Co. de 99.99% de pureza.

Para el caso de las muestras de superconductividad, se preparó primero un juego de muestras matrices, es decir 12 muestras para

cubrir el rango desde La puro hasta Th puro, sin impurezas. Las muestras con impurezas de Ce se prepararon a partir de de sendas muestras "madres" de LaCe y de ThCe con 0.2 y 0.4 por ciento atómico de Ce respectivamente. Estas muestras fueron cortadas y mezcladas en las cantidades apropiadas para lograr las muestras deseadas tanto en composición de la matriz como en concentración de impurezas.

En cada una de las etapas de preparación se tuvo especial cuidado de utilizar materiales libres de óxidos en las superficies. Para lograr esto, se pulían las superficies con papeles abrasivos de diferentes espesores, terminando el proceso con un baño ultrasónico de acetona, para remover los depósitos remanentes del pulido. Las muestras y las componentes limpias eran guardadas de inmediato en la atmósfera del horno o bien en baños de acetona, para evitar su contacto con la atmósfera. Este procedimiento es especialmente importante en las muestras ricas en La, que tienen una mayor tendencia a la oxidación.

Las pérdidas de peso en cada proceso de fundición fueron despreciables (menor que 0.1%) y se tomo la composición nominal, calculada a partir de la cantidad de componentes, como correcta.

Las muestras de superconductividad tenían la forma de pequeñas esferas de aproximadamente 2 mm de diámetro y fueron refundidas al menos cinco veces para garantizar su homogeneidad.

Las muestras para la determinación del salto del calor específico fueron preparadas por el Dr. J. Huber, de manera análoga a las de superconductividad, por fundición en horno de arco. Estas muestras eran de tamaño considerablemente mayor, en forma de botones de 15 mm de diámetro. Estas muestras fueron refundidas al menos 10 veces. Se tomaron las mismas precauciones descritas más arriba en cuanto a la limpieza de las componentes usadas. En este caso, las pérdidas de peso fueron también completamente despreciables. Para las mediciones de calor específico se prepararon siete de muestras, a saber: $\underline{\text{LaCe}}$, $(\underline{\text{La}_{.90}\text{Th}_{.10}})\text{Ce}$, $(\underline{\text{La}_{.75}\text{Th}_{.25}})\text{Ce}$, $(\underline{\text{La}_{.55}\text{Th}_{.45}})\text{Ce}$, $(\underline{\text{La}_{.35}\text{Th}_{.65}})\text{Ce}$, $(\underline{\text{La}_{.20}\text{Th}_{.80}})\text{Ce}$ y $\underline{\text{ThCe}}$. Para cada composición de la matriz se prepararon al menos dos muestras con distintas concentraciones de Ce, y en algunos casos, tres.

3-2. Tratamiento Térmico

En algunos trabajos anteriores en este mismo sistema,³⁷ se informó acerca de la dificultad de obtener muestras homogéneas en su composición de fases, para algunas concentraciones de la matriz. En efecto, las muestras que se obtienen después de fundidas en el horno de arco, presentan porcentajes variables de fase hexagonal, que pueden ser eliminados mediante un adecuado tratamiento térmico.

Las muestras obtenidas del horno de arco, fueron envueltas separadamente en láminas de Ta, Zr y Ta, para ser colocadas luego en tubos de cuarzo, donde eran selladas en atmósfera de He. Los

tubos fueron luego colocados en un horno convencional a temperaturas que variaron entre 750 y 1000°C, por un período de cinco días para las muestras pequeñas de superconductividad y por 10 días para las de calor específico. En ambos casos, cumplido el período de recocido, se procedió a apagar el horno, permitiendo que las muestras llegaran a temperatura ambiente en su interior en un lapso de 24 horas. El enfriamiento lento parece ser crucial en este sistema, ya que cualquier intento de templado rápido, produce la mezcla de fases mencionada.

El tratamiento térmico descrito dió como resultado muestras monofásicas en el rango desde 10% hasta 100% de Th en la matriz. Las muestras de LaCe son las únicas que muestran una pequeña cantidad de fase hexagonal, cuya presencia pudo ser corregida, calculando la cantidad de fase espuria por las alturas relativas de los saltos del calor específico.

3-3. Mediciones y resultados

Las mediciones de T_c fueron llevadas a cabo en un criostato de He^4 y He^3 entre temperaturas de 6.5°K y 0.8°K. Las temperaturas fueron determinadas mediante resistores de Ge y Carbón calibrados. Los detalles referentes a los aparatos y técnicas están descritas en el Apéndice.

La Figura 6(a)⁴⁸ muestra los resultados de T_c en función de la composición de la matriz para las tres series medidas, es decir, el sistema sin impurezas, y las muestras con 0.2 y 0.4% atómico de Ce,

respectivamente. Se puede apreciar que la separación entre las curvas es mayor hacia el centro de la figura, que hacia los extremos. Esto está claramente ilustrado en la Figura 6(b),⁴⁸ donde hemos graficado $\Delta T_c / n = (T_c - T_{c0}) / n$, en función de la composición de la matriz. Esta magnitud se convierte en la pendiente inicial para n tendiendo a cero. En nuestros gráficos, la pendiente inicial se aproxima mejor para las muestras de 0.2% atómico de Ce. Ambas curvas presentan un máximo bien definido para 0.45% de Th en la matriz, y se cruzan a ambos lados del máximo, indicando un cambio en el signo de la curvatura de los gráficos de T_c en función de n , como se espera para un sistema que cambia de carácter magnético. Esto fue confirmado posteriormente por mediciones detalladas de T_c en función de n .⁴³

La curva de la depresión inicial de T_c es similar en forma y tamaño del máximo a las curvas de la depresión inicial en función de la presión, en los experimentos de Maple et al.²⁴ Haciendo un paralelo entre la presión externa y el hecho de agregar Th a la matriz de La, calculamos el cambio porcentual del parámetro de la red debido a la presión externa y a la incorporación de Th. Dada la compresibilidad del La, la variación porcentual del parámetro de la red a es

$$\frac{\Delta(a)}{a(\text{La})} = -\frac{1}{3} K P_M = -2.1\% ,$$

donde K es la compresibilidad del La ($K = 4.2 \times 10^{-3} \text{ kbar}^{-1}$) y P_M es la presión para la que se obtiene el máximo de la depresión inicial.

Por otro lado, utilizando la relación lineal de Vegard para el cambio del parámetro de la red de una aleación, se obtiene

$$\frac{\Delta(a)}{a(\text{La})} = - \frac{(0.45)[a(\text{La}) - a(\text{Th})]}{a(\text{La})} = -1.7\% ,$$

donde $a(\text{La}) = 5.285 \text{ \AA}$ y $a(\text{Th}) = 5.084 \text{ \AA}$.

Este resultado señala que el efecto de aplicar presión y el de cambiar la composición de la matriz son análogos desde el punto de vista del espacio disponible para la impureza. Esto se ve confirmado además, por el hecho que el tamaño de la depresión inicial en el máximo es de 3 veces el valor de la depresión inicial para el La puro en este experimento y de 2.6 veces el valor de la depresión inicial del La puro y sin presión en los experimentos de presión.

Las mediciones del salto del calor específico fueron llevadas a cabo en un calorímetro semiadiabático en un rango que varió entre los 7.0 y los 0.5°K. La termometría y las técnicas de medición están explicadas en el Apéndice.

Los datos obtenidos están graficados en las Figuras 7, 8, 9 y 10 en forma de gráficos de C/T en función de T .⁵⁰ Por debajo de T_c se utilizó un campo magnético que varió entre 1 y 4 kGauss para suprimir el estado superconductor y permitir de esa manera una determinación mas precisa del salto.

Con el fin de verificar la presencia de una sola fase en las muestras, las mediciones del calor específico fueron continuadas

aproximadamente medio grado por encima y por debajo de la temperatura de transición. Como se puede ver, todas las transiciones fueron angostas (del orden de $100 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{K}$) y solo las muestras de LaCe presentan un pequeño porcentaje de fase hexagonal. La Tabla 1 indica los resultados de T_c , δT_c (ancho de la transición), salto del calor específico ΔC , temperatura crítica normalizada y salto normalizado.⁵⁰

En la Figura 11⁴⁹ hemos graficado el salto del calor específico normalizado en función de la temperatura crítica normalizada. A los efectos de comparación hemos incluido la curva de AG para el salto del calor específico y la relación lineal de BCS. Como se ve, las curvas evolucionan de manera no monótona para llegar finalmente al límite de BCS para el ThCe.³⁸ Esto se aprecia con más claridad en la Figura 12(a), donde hemos graficado la evolución de C^* en función de la composición de la matriz.⁴⁹ Como se puede apreciar, C^* presenta un máximo alrededor de 10% de Th en la matriz y tiende en forma continua hacia el valor unitario de BCS.

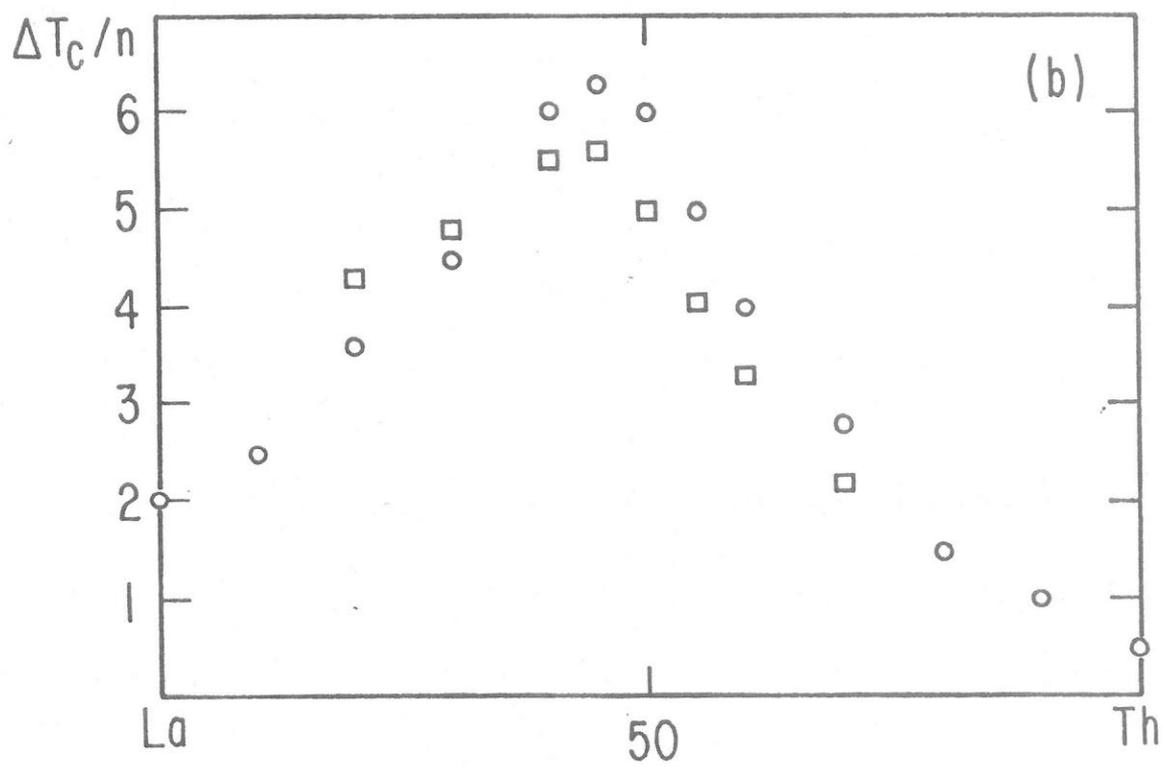
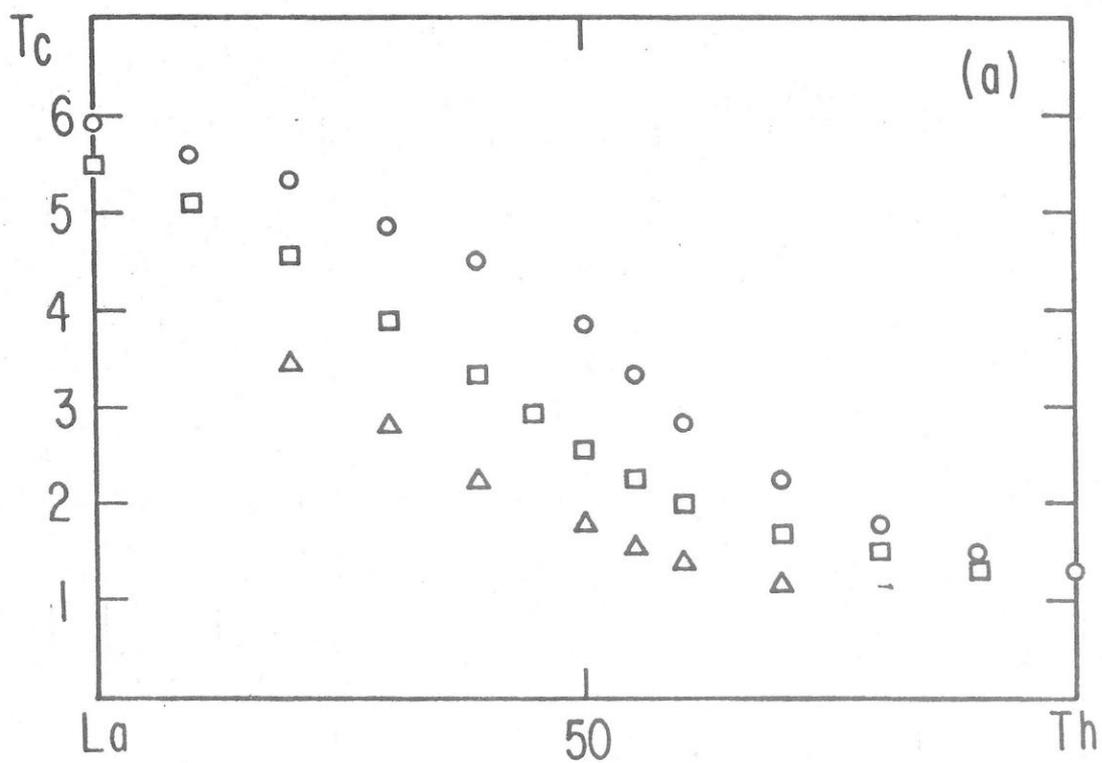
TABLA I

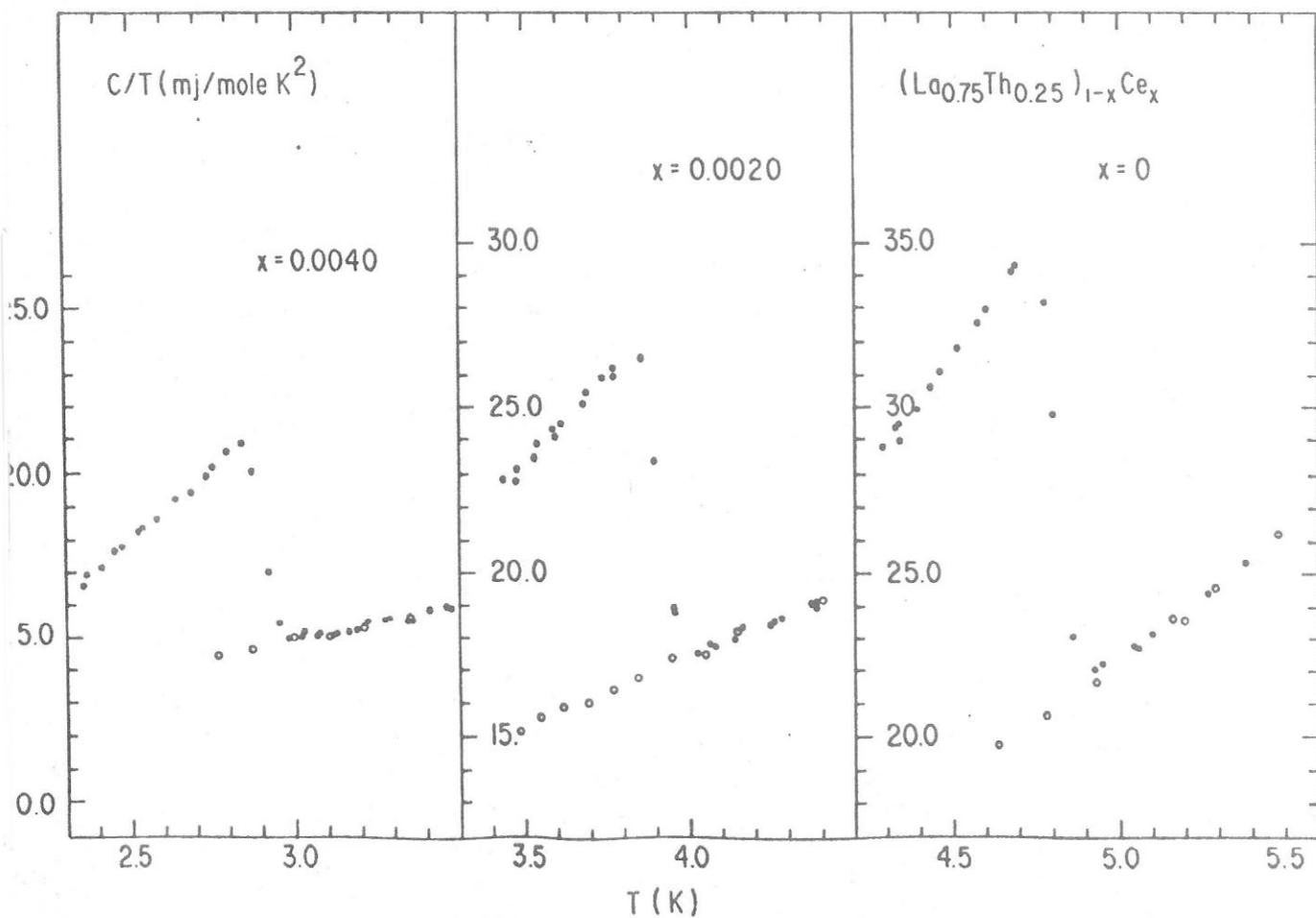
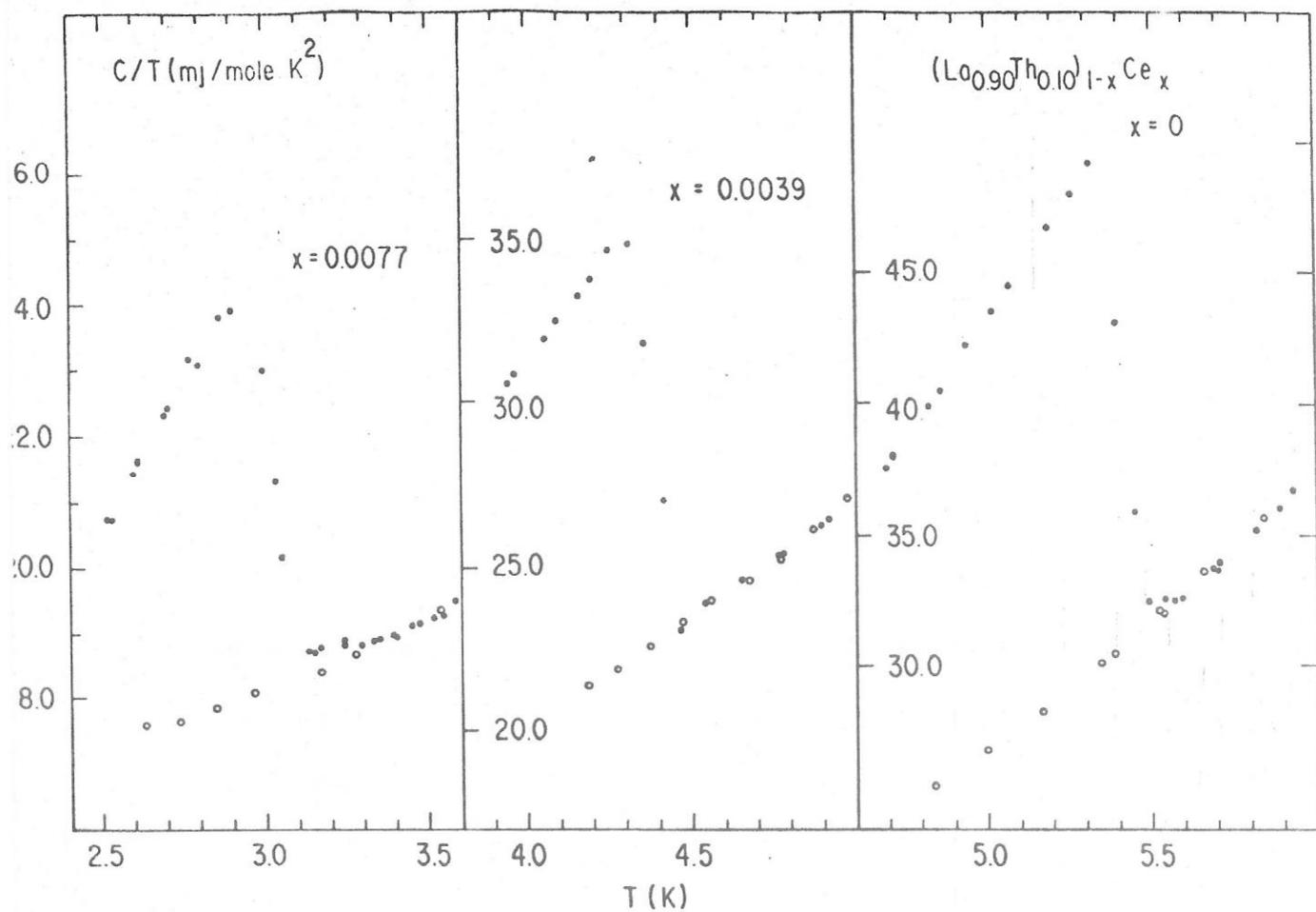
 T_c , $\delta(T_c)$, ΔC , T_c/T_{c0} y $\Delta C/\Delta C_0$ obtenidos calorimetricamente en el (La, Th)Ce

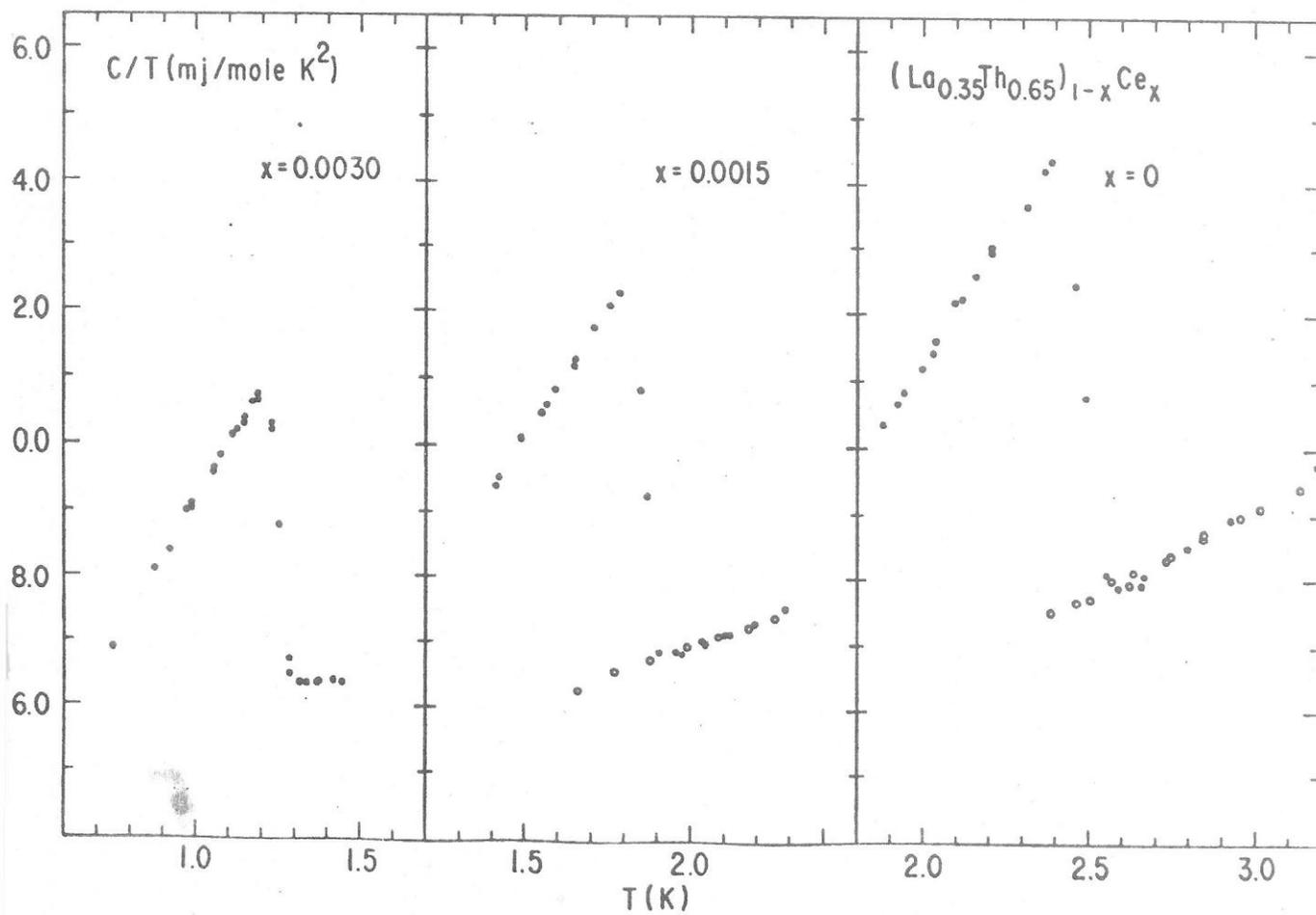
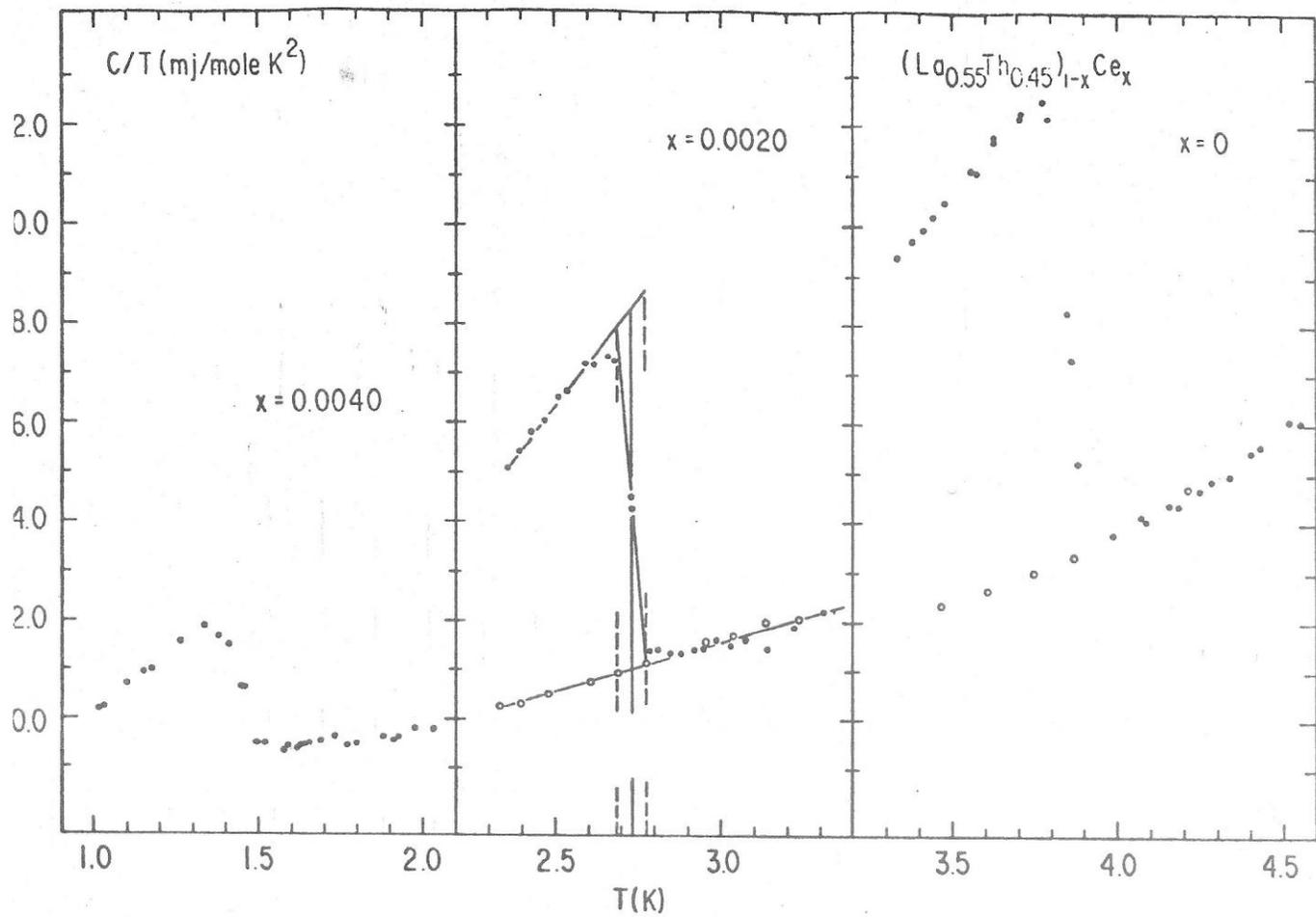
Composición de la matriz	Concentración de Ce (%at.)	T_c K	δT_c K	ΔC mj/mole K	T_c/T_{c0}	$\Delta C/\Delta C_0$	Ref.
Th	0	1.36	0.005	8.5	1	1	39
	0.7	1.09	0.036	6.87	0.80	0.81	Este trabajo y [38]
La _{.20} Th _{.80}	0	1.83	0.075	12	1	1	
	0.25	1.41	0.067	8.74	0.77	0.73	
	0.55	1.00	0.100	5.20	0.545	0.44	
La _{.35} Th _{.65}	0	2.48	0.120	18.1	1	1	
	0.15	1.86	0.074	11.3	0.75	0.62	
	0.30	1.26	0.070	6.09	0.50	0.33	
La _{.55} Th _{.45}	0	3.85	1.120	37.7	1	1	
	0.20	2.73	0.100	19.1	0.71	0.51	
	0.40	1.45	0.120	4.6	0.38	0.12	

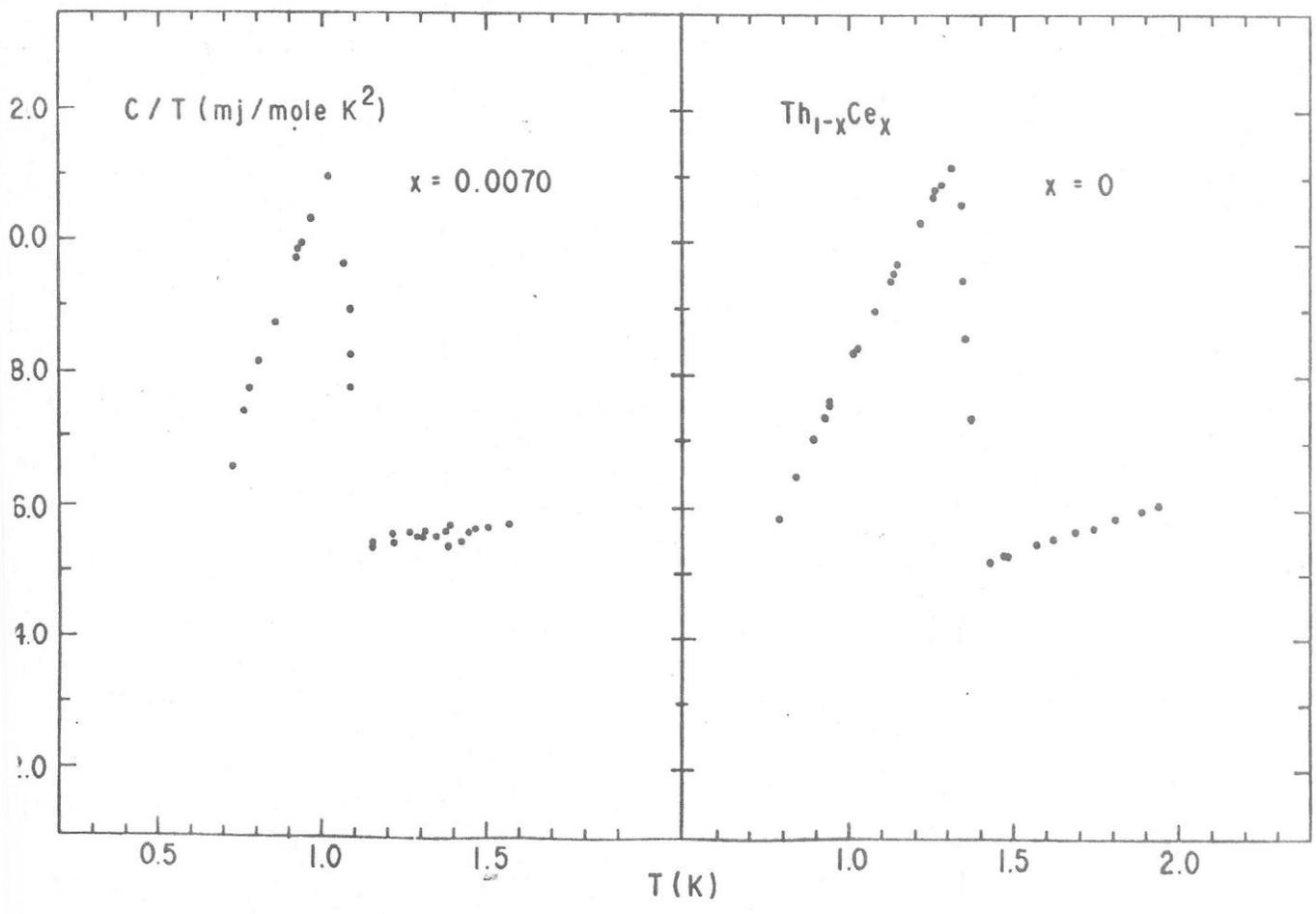
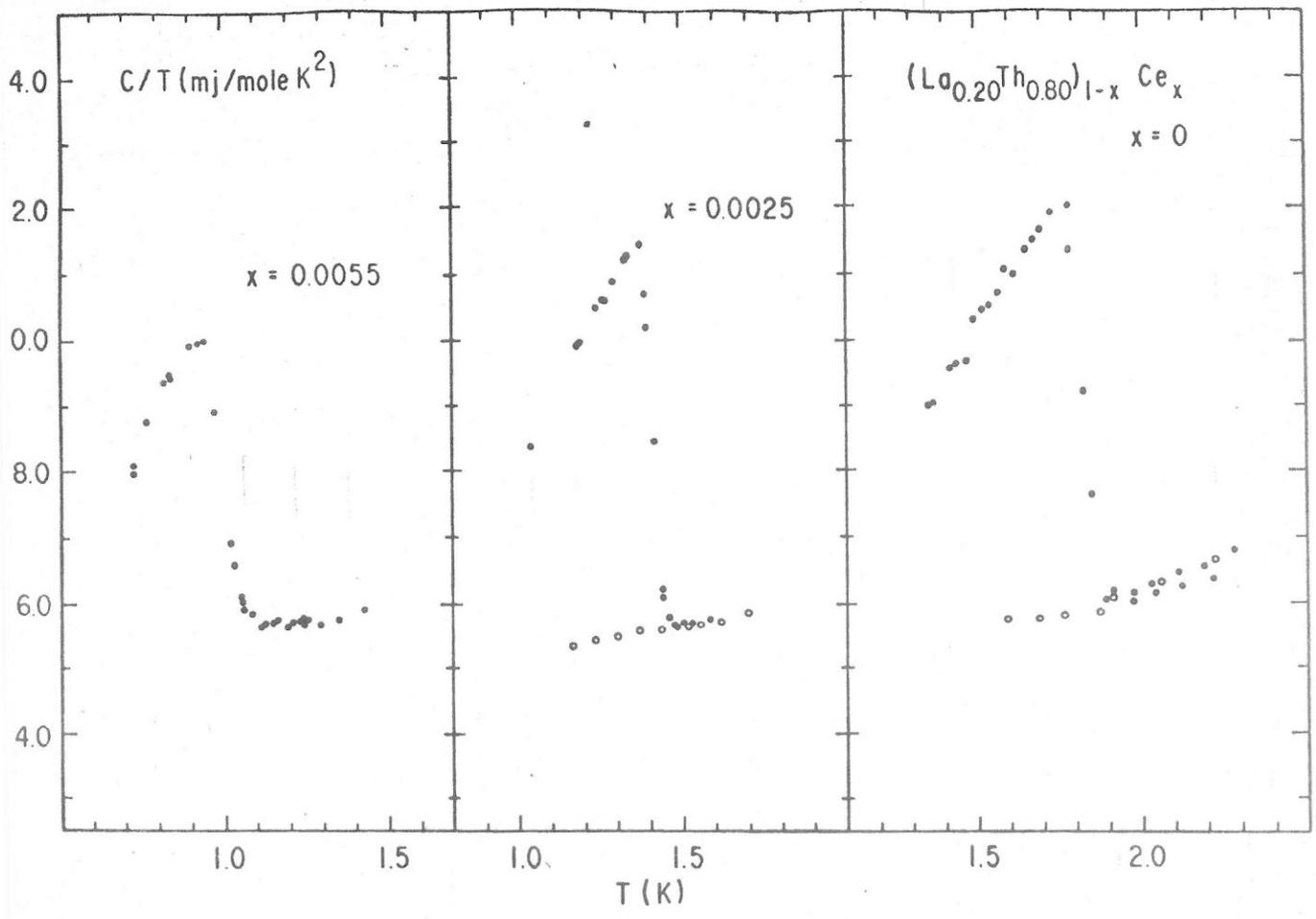
TABLA I (continua)

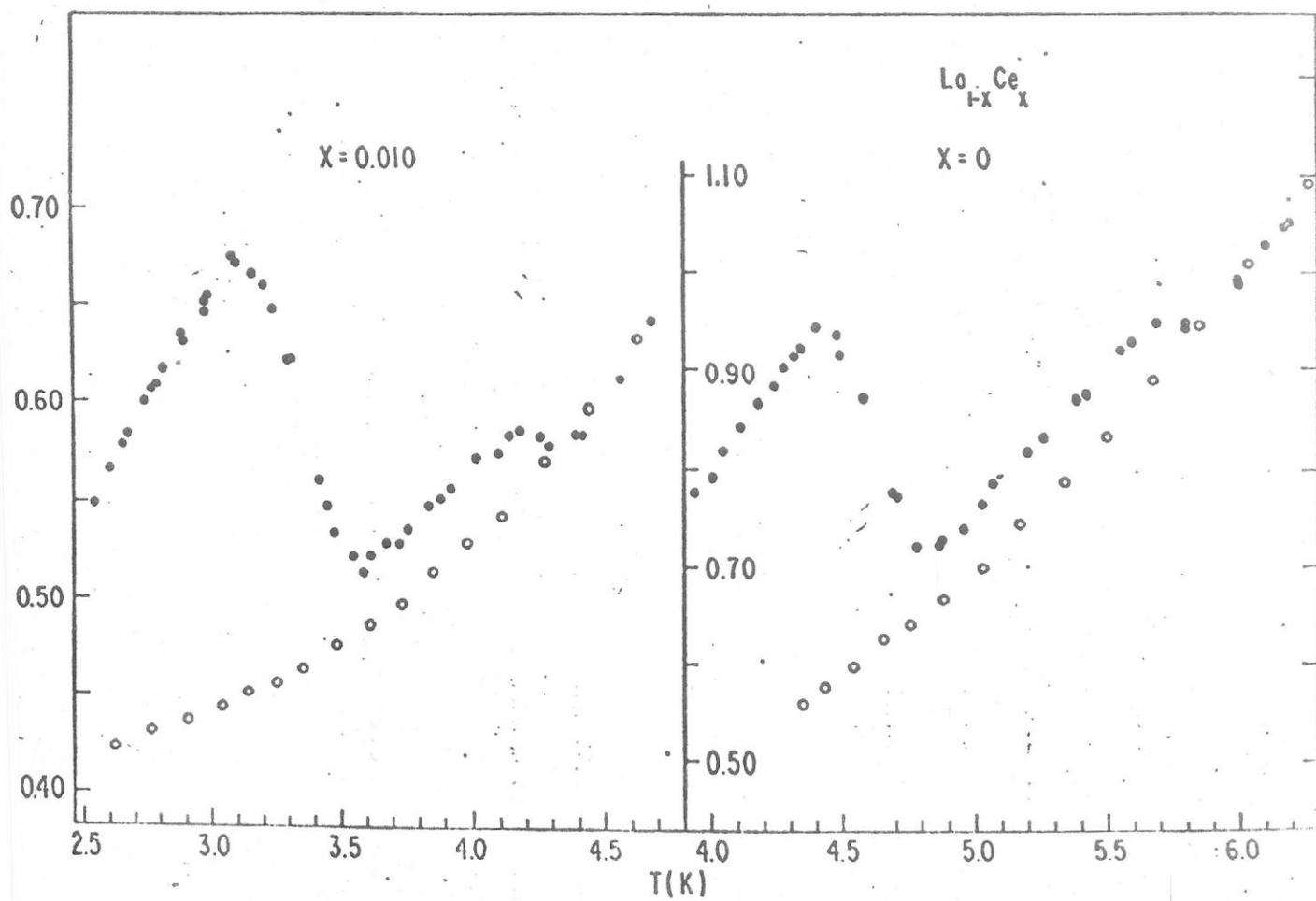
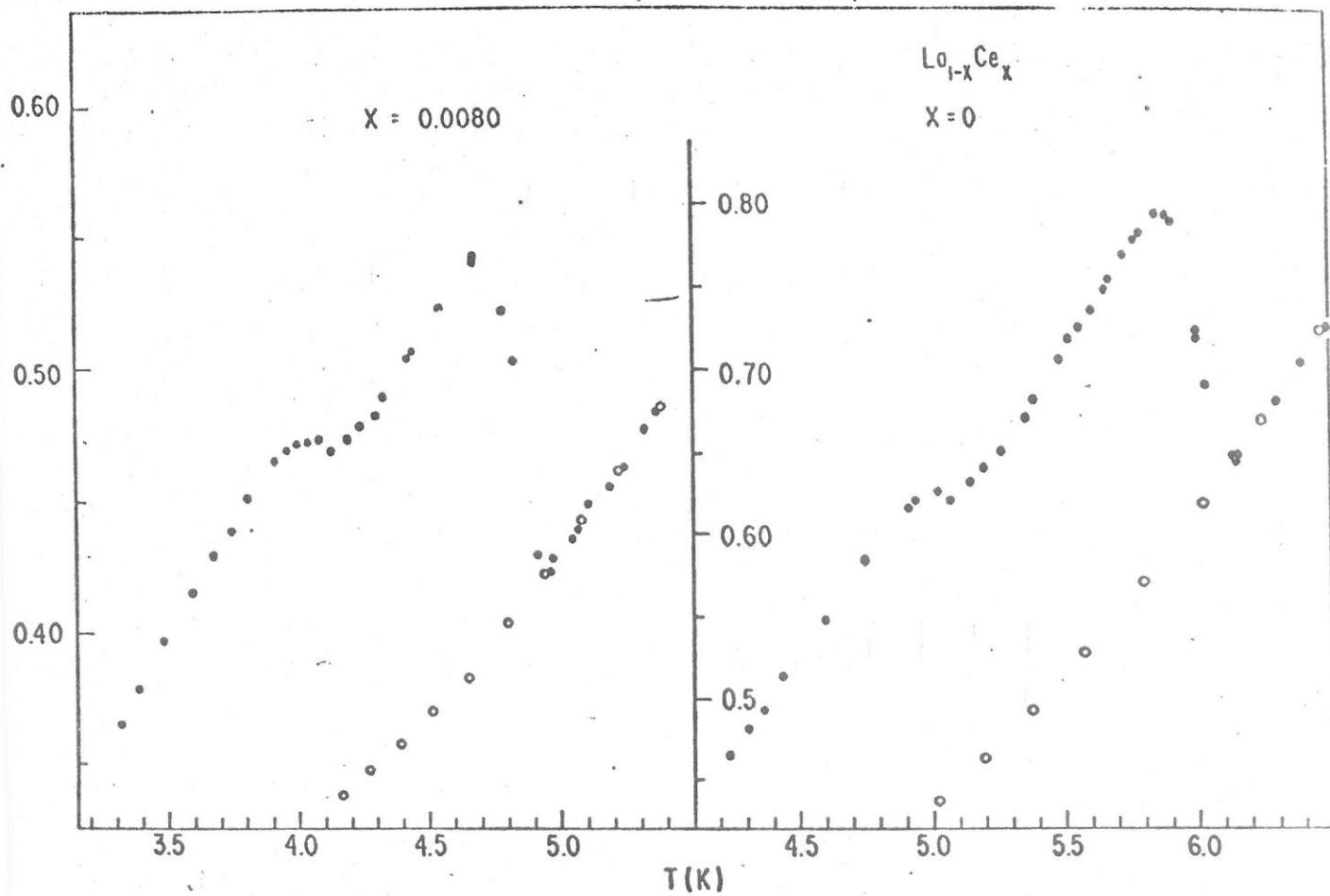
Composición de la matriz	Concentración de Ce (% at.)	T_c K	δT_c K	ΔC mj/mole K	T_c/T_{co}	$\Delta C/\Delta C_o$	Ref.	
La _{.75} Th _{.25}	0	4.82	0.110	72.3	1	1		
	0.20	3.91	0.120	42.44	0.81	0.58		
	0.40	2.91	0.110	19.8	0.60	0.27		
	0.60	1.45	0.070	2.3	0.30	0.03		
La _{.90} Th _{.10}	0	5.41	0.130	108.0	1	1		
	0.39	4.39	0.140	59.3	0.81	0.55		
	0.77	3.03	0.130	21.2	0.56	0.19		
La	(0.88 fcc)	0	5.99	0.170	99.4	1	1	
	(0.87 fcc)	0.80	4.84	0.160	60.6	0.81	0.61	
	(0.86 dhcp)	0	4.61	0.270	68.2	1	1	
	(0.88 dhcp)	1.0	3.33	0.340	30.6	0.72	0.45	
	(0.87 dhcp)	1.7	2.37	0.400	10.0	0.51	0.15	

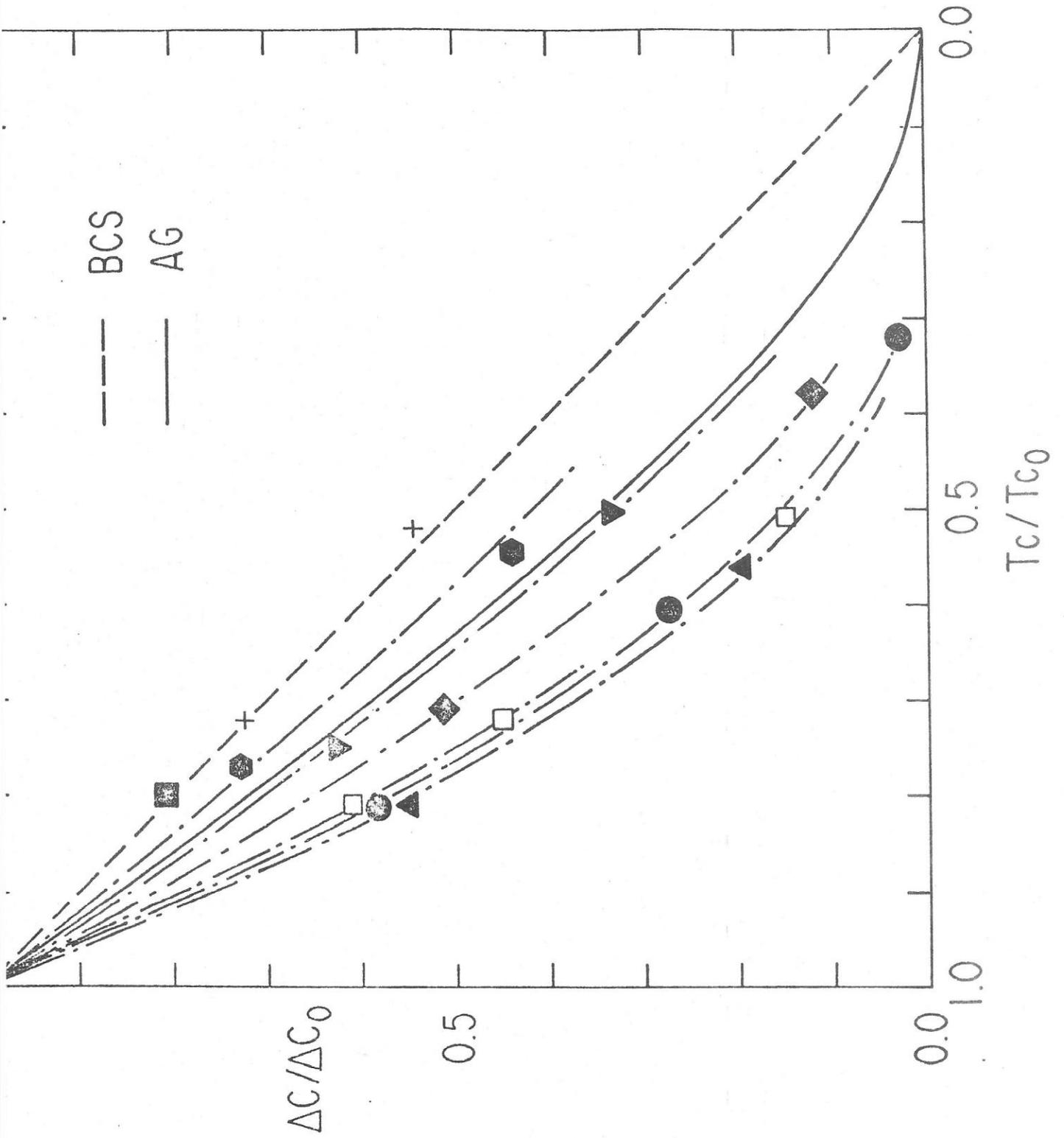


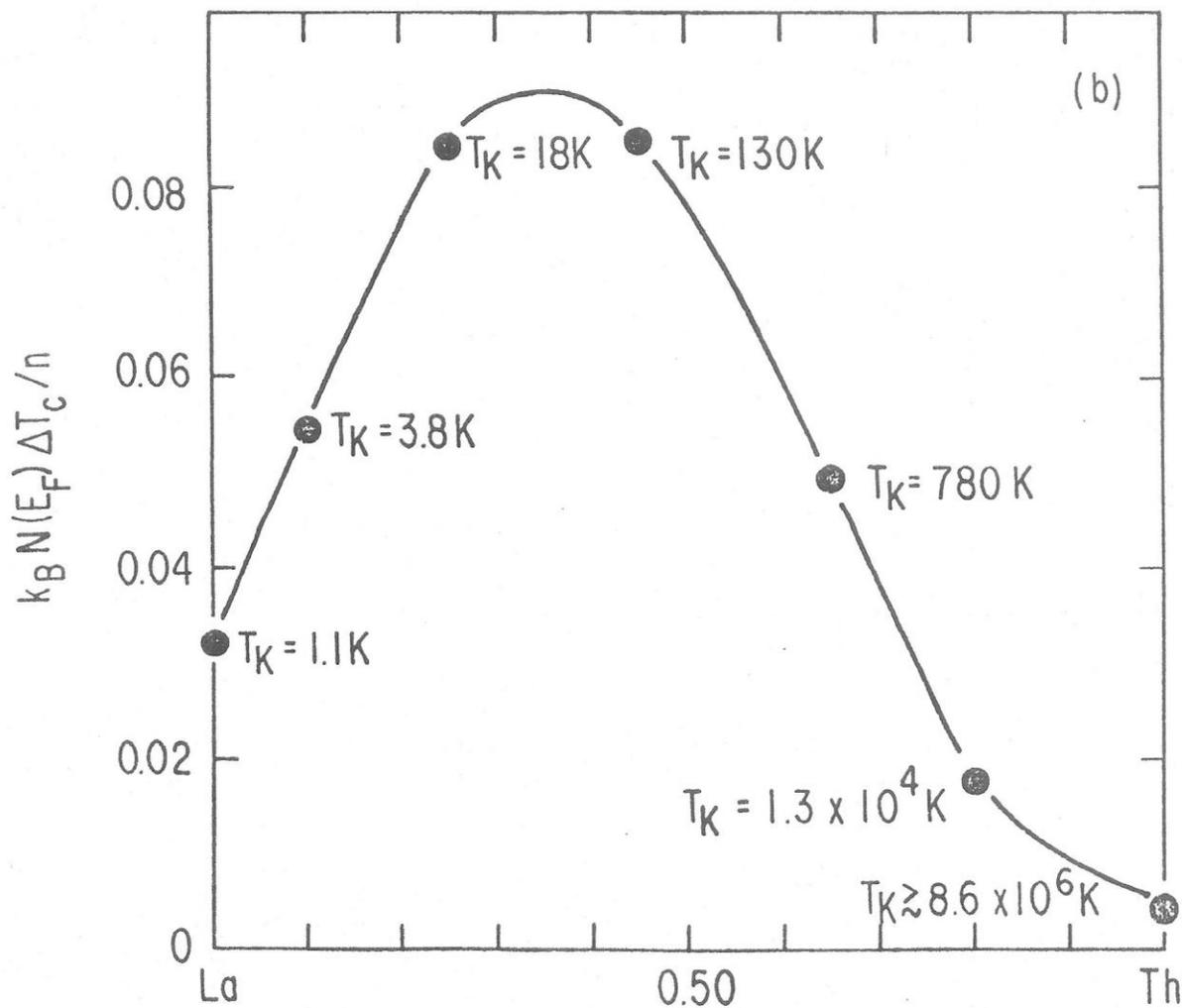
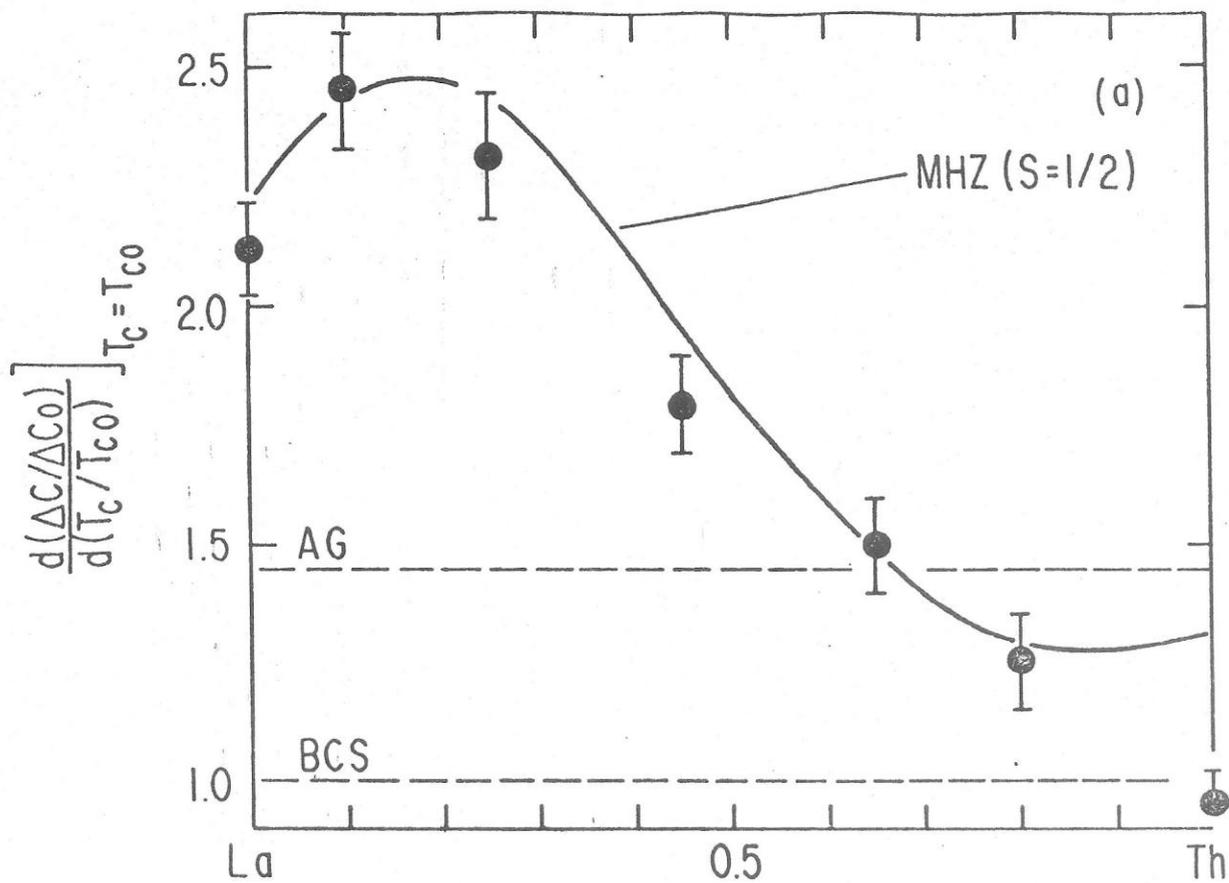












SECCION 4. CONCLUSIONES

Las mediciones descritas hasta aquí, han agregado nueva información a la ya existente en relación al problema de las transiciones magnético-no magnéticas. Al mismo tiempo, ninguna de las teorías existentes logra explicar en forma completamente satisfactoria los resultados experimentales.

Sin embargo, existen razones que se harán evidentes a lo largo de esta Sección para intentar la comparación de los resultados experimentales con dos de las teorías existentes, que fueron expuestas en cierto detalle en la Sección 1-3, es decir los cálculos de de MHZ y los de CTM.

Para comenzar, analizaremos los resultados de las mediciones de T_c en el contexto del modelo fenomenológico de Coqblin. Una de las razones para hacer esto es el hecho que este modelo provee un ajuste bueno de los experimentos del LaCe bajo presión.

Como se explicó en la Sección 1-3, la depresión inicial de T_c en este modelo esta dada por la expresión de AG, con la constante de acoplamiento J calculada en forma aproximada en la transformación de Schrieffer y Wolff y está señalada en la expresión 7. Aquí suponemos una variación lineal de ϵ con la concentración de T_h , de la misma manera que se hace con la presión; esta suposición es razonable dentro del contexto de este modelo dada la similitud de los efectos de aplicar

presión y agregar Th al LaCe. Suponemos que el ancho del nivel es $\Delta = 0.02 \text{ eV}$ y ϵ variando entre $\epsilon = -2.8 \Delta$ para el La puro hasta $\epsilon = 0$ para una concentración de Th en la matriz que llamamos crítica ($x_{\text{cr.}}$) y que es de 68%.⁴⁰ Con la elección de estos valores para la variación de ϵ , se fijan los principales parámetros ajustables de este modelo, dando la ecuación de ϵ en función de x .

En la expresión 7 se toma $S = 1/2$, a pesar que el Ce tiene un estado fundamental dado por la Regla de Hund con J (momento angular total) de $5/2$. La razón de esto es la existencia de evidencia experimental¹ a través de medidas de susceptibilidad magnética, de que el multiplete $5/2$ se desdobra, por efectos del campo cristalino cúbico, en un cuarteto excitado en $10^2 \text{ }^\circ\text{K}$ por encima de un doblete en el estado fundamental. Por esta razón, y por trabajar a temperaturas del orden de $1 \text{ }^\circ\text{K}$ elegimos el valor de $S = 1/2$ para el momento magnético de la impureza.

En la expresión 7 aparece también la densidad de estados que debe ser estimada para las concentraciones intermedias de (La, Th). En este caso hemos aproximado las densidades de estados intermedias, por medio de una interpolación lineal entre los valores de los elementos extremos.⁴⁰

Los resultados de este cálculo están mostrados en la Figura 13 en la curva I. El acuerdo con los datos experimentales es satisfactorio hasta 60% de Th en la matriz ($x = .60$) donde la curva desvía definitivamente de los valores medidos. De la misma manera que se hizo para

el LaCe bajo presión, se intentó ajustar los datos correspondientes a la parte no magnética de la transición, por medio de la teoría de Ratto y Blandin, como se muestra en la curva II de la Figura 13. Como se ve, esto no es posible, debido al hecho que los cálculos de Ratto y Blandin, que no incluyen las fluctuaciones del spin, son válidas únicamente para sistemas no magnéticos, mientras que de la curva de la pendiente inicial se hace claro que aún las aleaciones con 80% de Th en la matrix conservan parte del carácter magnético de la impureza, siendo su pendiente inicial tres veces mayor que la del ThCe. Esto se ve confirmado por las mediciones del salto del calor específico, en las que se recupera el comportamiento lineal de BCS sólo para el ThCe.

Por otra parte, el cálculo de Coqblin emplea la expresión de AG para explicar la demagnetización de la impureza y al hacer ésto emplea una teoría que solo es válida en el extremo magnético. Asimismo, la expresión de J en la transformación de Schrieffer y Wolff pierde sentido precisamente a medida que ϵ tiende a cero. A pesar de estas críticas, el cálculo de Coqblin reproduce de manera satisfactoria el máximo de la pendiente inicial y mas aún, predice un máximo de la pendiente logarítmica de la resistividad de Kondo, por debajo de la temperatura del mínimo. Dicha pendiente fue medida recientemente por Peña y Meunier,⁴¹ obteniendo un máximo para 20% de Th ($x = .20$). Este máximo es reproducido por el cálculo de Coqblin, con los mismos parámetros elegidos para el ajuste de la pendiente inicial de T_c . Este resultado está presentado en la Figura 13.

El mayor éxito de esta teoría es precisamente el de ser capaz de reproducir satisfactoriamente ambos máximos, a pesar de no poder describir correctamente la transición magnético-no magnética.

El siguiente enfoque teórico que analizaremos es el debido a MHZ, descrito también en las Secciones 1-1 y 1-3.

MHZ calcularon en detalle las pendientes iniciales de la temperatura crítica y del calor específico. Las expresiones usadas son

$$k_B N(E_F) \frac{\Delta T_c}{n} \cong 1.234 \left[\frac{1 + B \left(\ln \frac{T_K}{12 T_{co}} \right)}{\left(\ln \frac{T_K}{12 T_{co}} \right)^2 + 9.87} \right]$$

y

$$C^* = \frac{d(\Delta C / \Delta C_o)}{d(T_c / T_{co})} \cong 3 - 0.78 \left[1 + \frac{(\ln T_K / T_{co} - 0.41)^2 - 4.4}{(\ln T_K / T_{co} - 1.9)^2 + 11.4} \right].$$

Aquí nuevamente hemos elegido $S = \frac{1}{2}$, por las mismas razones expuestas más arriba. $B(x)$ es una fórmula de corrección, graficada en la Referencia 14. Inspeccionando las expresiones, se ve que éstas pueden ser comprobadas en forma autoconsistente con las medidas de este trabajo.

Para comparar los datos experimentales con la teoría, es necesario multiplicar los valores de $\Delta T_c / n$ por la densidad de estados. En lugar de interpolar linealmente como se hizo antes,

calcularemos la densidad de estados a partir de los datos del calor específico del estado normal, medido por Satoh y Kumagai³⁷ en sus propias muestras. Ellos midieron el coeficiente electrónico del calor específico γ y la temperatura de Debye θ . La densidad de estados esta dada por

$$N(E_F) = \frac{3\gamma}{\pi^2 k_B^2 (1+\lambda)},$$

donde λ es el factor de McMillan⁴² para la interacción electrón-fonón, dado por

$$\lambda = \frac{1.04 + \mu^* \ln(\theta/1.45 T_c)}{(1 - 0.62 \mu^*) \ln(\theta/1.45 T_c) - 1.04},$$

donde μ^* es el pseudo-potencial Coulombiano. Los resultados de la densidad de estados al nivel de Fermi obtenidos de esta forma, están graficados en la Figura 14, donde se pueden ver las diferentes curvas para distintos valores de μ^* . Como se ve, la variación es pequeña y mas aún, las diferentes curvas con μ^* , son practicamente paralelas, difiriendo tan solo en un factor de escala.

Con la densidad de estados calculada, se computó

$k_B N(E_F) \Delta T_c / n$. Este resultado se puede apreciar en la Figura 12(b).

En esta misma Figura se incluyó la curva teórica predicha por MHZ.

Es necesario señalar, sin embargo, que para ajustar los datos a la curva teórica, fue necesario aplicar un factor de escala a los puntos

experimentales, que dependía del valor elegido para μ^* . Eligiendo $\mu^* = 0.13$, el factor de escala es 0.74. De la superposición de ambas curvas es posible determinar unívocamente una correspondencia entre la composición de la matriz y la temperatura de Kondo del sistema. Las T_K determinadas de este modo no dependen del factor de escala elegido.

Una vez obtenidas las T_K del sistema, es posible construir la curva de ajuste de la teoría de MHZ para C^* en función de la concentración de Th. La comparación de teoría y experimento se puede apreciar en la Figura 12(a).

La Tabla II⁵⁰ contiene los resultados calculados en base a esta teoría.

La teoría de MHZ describe de manera altamente satisfactoria los experimentos en un amplio rango de composición de la matriz. Ambos, experimento y teoría coinciden un un máximo en C^* alrededor de 15% de Th en la matriz. Notemos que en el ajuste teórico de C^* en función de la composición de la matriz, no hay ningún parámetro ajustable ni factor de escala. Ciertamente experimento y teoría divergen mas allá de una composición límite que es 70% de Th. Precisamente a esta composición, los valores de T_K calculados en esta teoría son demasiado elevados como para tener sentido físico. Tal como cabía esperar, los experimentos tienden en forma continua al valor unitario de C^* correspondiente a la relación lineal de BCS,

mientras que la teoría recupera, en forma errónea, el límite de AG para T_K/T_{CO} tendiendo a infinito.

Este aspecto recién descrito sienta las bases para resolver una controversia planteada hasta ahora. En efecto, los experimentos de T_c y las mediciones de la resistividad a bajas temperaturas en el LaCe realizadas por Maple et al.²⁴ y por Gey y Umlauf⁵¹ presentan interpretaciones diferentes de los hechos experimentales. Gey y Umlauf interpretan sus datos en términos de un sistema en el cual T_K aumenta en forma continua con la presión, alcanzando valores del orden de 10^6 °K y presentando un comportamiento no magnético. La divergencia de la teoría de MHZ para los experimentos de calor específico en la región no magnética demuestra que no es posible explicar estos comportamientos no magnéticos en términos de temperaturas de Kondo sumamente altas.

En resumen, concluimos que ambos enfoques son capaces de reproducir parcialmente los resultados experimentales y mientras que el modelo del nivel virtual es exitoso al predecir el máximo de la resistividad en base a los parámetros derivados de las mediciones de T_c , el modelo de intercambio (MHZ) logra ajustar satisfactoriamente las mediciones del calor específico sobre la base de las temperaturas de Kondo derivadas de las mediciones de T_K .

Sin embargo ninguna de las teorías provee una explicación de la transición magnético-no magnética. Las situaciones extremas están bien descritas por las teorías de Ag y MHZ para el límite magnético y

por la de Kaiser en el no magnético. Una teoría general debe explicar la presencia de momentos localizados que destruyen la invariancia del Hamiltoniano frente a inversión temporal en el caso magnético, dando lugar al mecanismo de destrucción de pares, mientras que en el lado no magnético el mecanismo de destrucción de superconductividad debe ser el de debilitamiento de la interacción atractiva entre electrones del par y un efecto de la alta densidad de estados d o f en el lugar de la impureza; asimismo la teoría debe pasar en forma continua de uno a otro mecanismo.

Es posible que una teoría que incluya las fluctuaciones localizadas del spin (LSF) en la que los momentos magnéticos fluctúen con una frecuencia propia que puede ser alta o baja con respecto a la energía de agitación térmica, logre proveer la transición continua. Las teorías actualmente existentes que se basan en las LSF, encuentran serias dificultades en la región intermedia, en la cual la frecuencia propia de fluctuación es del mismo orden que la energía de agitación térmica.

Comentario acerca de los sistemas re-entrantes

Tal como se explicó en la Sección 1-1, los cálculos de MHZ predicen un parámetro de destrucción de pares dependiente tanto de la temperatura como de la concentración de impurezas, el cual podría explicar cualitativamente el curioso fenómeno denominado "superconductividad re-entrante" en el cual una muestra puede presentar al

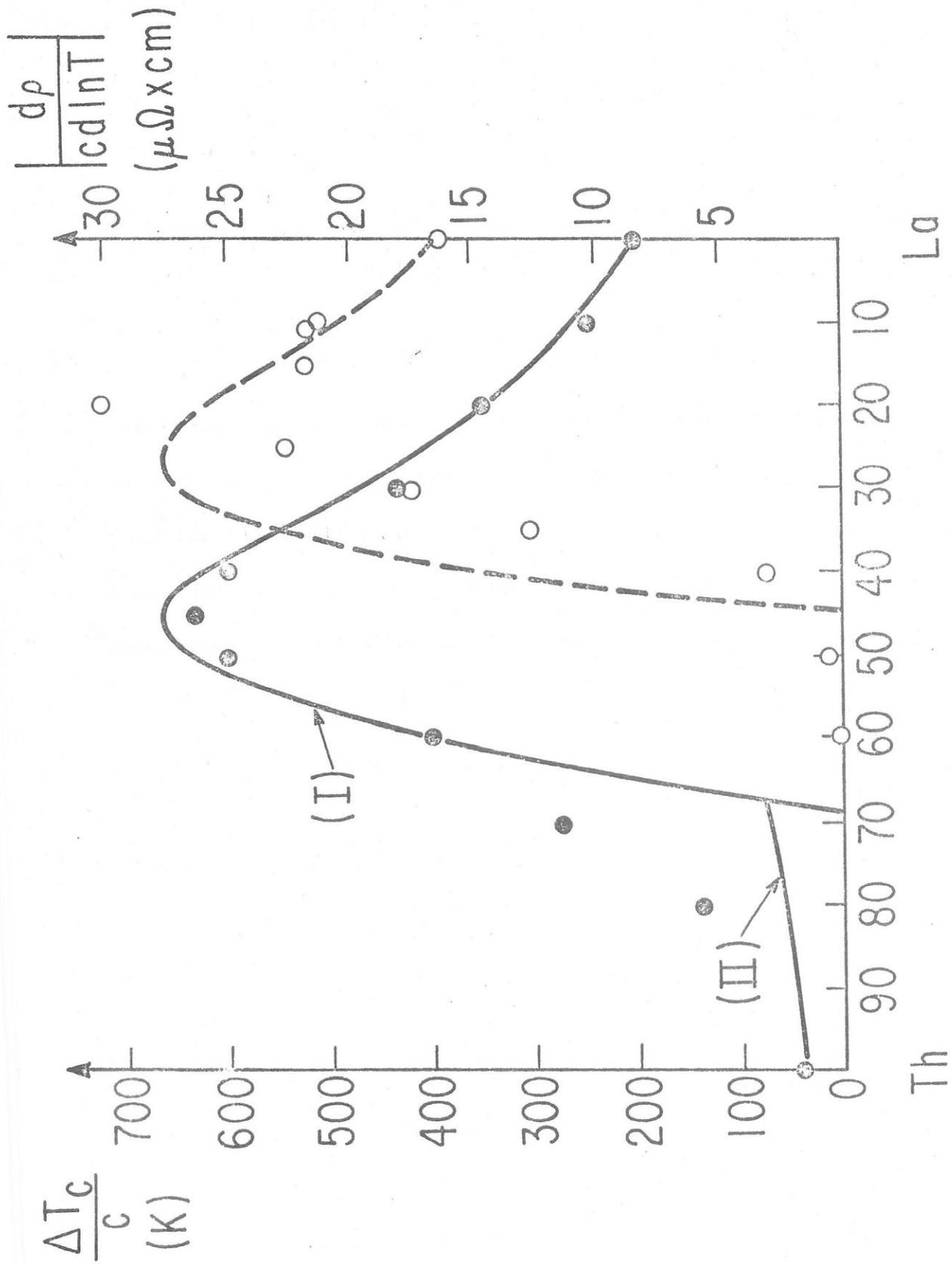
al menos dos temperaturas de transición para una misma concentración de impurezas. Hasta el estudio detallado del sistema descrito en este trabajo, se conocía un sólo sistema en el cual se había observado el comportamiento re-entrante, a saber el $(\text{La}, \text{Ce})\text{Al}_2$. Sin embargo, mediciones recientes del comportamiento detallado de T_c en función de n para algunas concentraciones del $(\text{La}, \text{Th})\text{Ce}$, llevadas a cabo durante el proceso de redacción de esta tesis muestran que algunas aleaciones en el rango comprendido entre 20 y 30% de Th en la matriz presentan el mismo comportamiento re-entrante. La Figura 15, presentada aquí por expresa cortesía de los autores, muestra un gráfico tridimensional de la evolución de T_c en función de la concentración de impurezas y de la composición de la matriz.

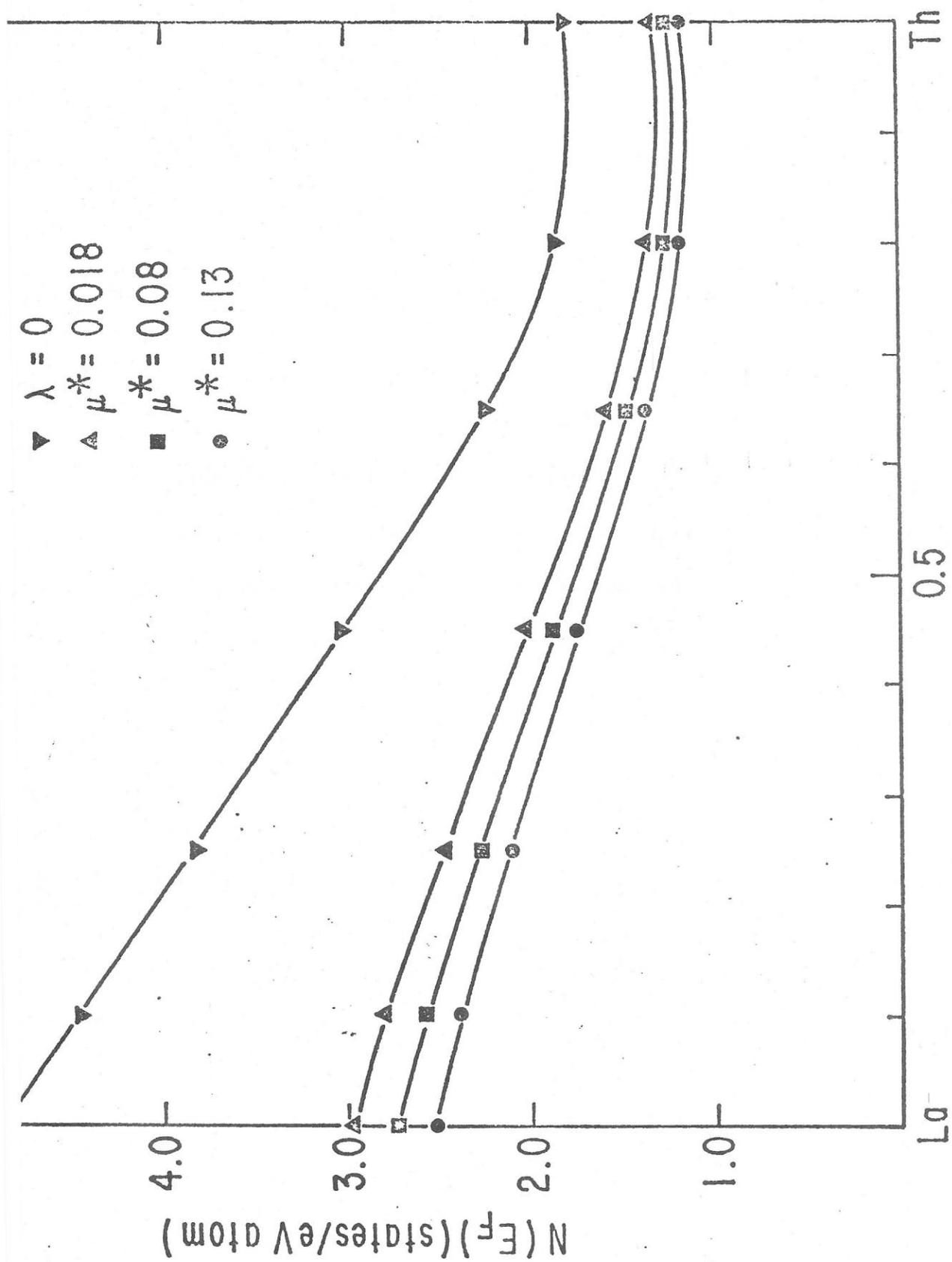
Aun a riesgo de ser insistente, el autor desea enfatizar una vez mas, las notables características de este sistema, algunas de las cuales espera haber puesto en evidencia a lo largo de este trabajo.

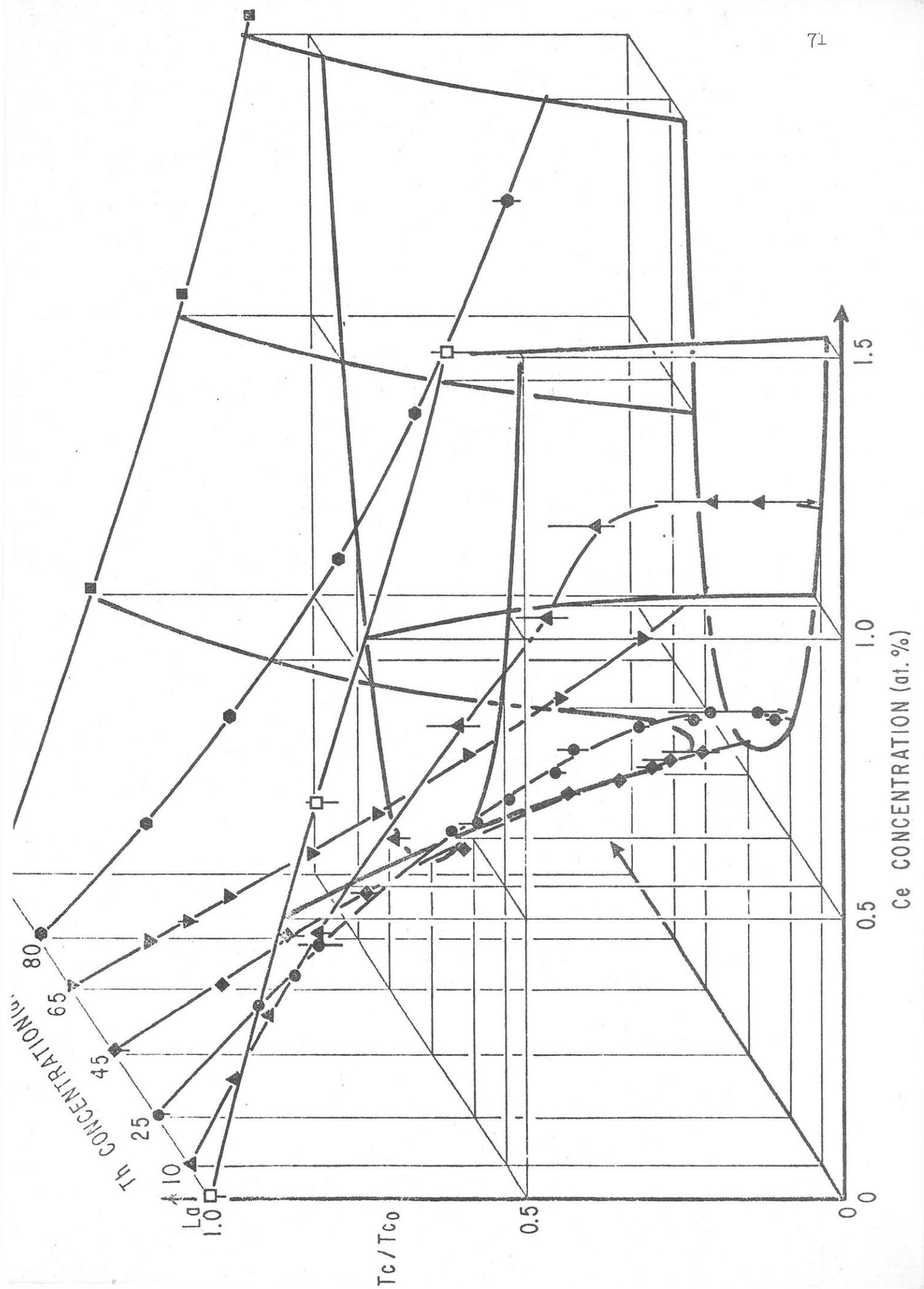
TABLA II

 $k_B N(E_F) \Delta T_c / n$, T_K y C^* medidos

Sistema	$k_B N(E_F) \Delta T_c / n$ $\times 10^{-3}$	T_K $^{\circ}K$	$C^* = \frac{d(\Delta C / \Delta C_o)}{d(T_c / T_{co})}$
<u>ThCe</u>	4.0 ± 0.2	8.6×10^6	0.95 ± 0.07
<u>(La_{.20}Th_{.80})Ce</u>	17.6 ± 1.0	1.3×10^4	1.25 ± 0.10
<u>(La_{.35}Th_{.65})Ce</u>	49.2 ± 2.0	7.8×10^2	1.49 ± 0.10
<u>(La_{.55}Th_{.45})Ce</u>	84.4 ± 3.0	1.3×10^2	1.79 ± 0.10
<u>(La_{.75}Th_{.25})Ce</u>	84.0 ± 3.0	1.8×10	2.30 ± 0.13
<u>(La_{.90}Th_{.10})Ce</u>	54.0 ± 0.5	3.8	2.44 ± 0.12
<u>LaCe (fcc)</u>	32.0 ± 1.0	1.1	2.11 ± 0.11







REFERENCIAS

- 1) M. B. Maple: "Paramagnetic Impurities in Superconductors" aparecido en "Magnetism" Vol. V, H. Suhl, editor. Academic Press, Inc., New York, 1973.
- 2) C. Rizzuto: "Formation of Localized Moments in Metals: Experimental Bulk Properties" aparecido en "Advances in Physics," B. Coles, editor, 1973.
- 3) H. Kamerlingh Onnes, Akad. van Wetenschappen (Amsterdam) 14, 113, 818, 1911.
- 4) W. Meissner y R. Ochsenfeld, Naturwiss. 21, 787, 1933.
- 5) J. Bardeen, L. Cooper y J. Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175, 1957.
- 6) Ver, por ejemplo, P. DeGennes "Superconductivity of Metals and Alloys," W. A. Benjamin, Inc., New York, Amsterdam, 1966.
- 7) Ver, por ejemplo, C. Kittel "Introduction to Solid State Physics (3ª edicion), J. Wiley and Sons, Inc., New York, 1966.
- 8) A. Abrikosov y L. Gor'kov, Zh. Eksp. Fiz. 39, 1781, 1960; Sov. Phys. JETP 12, 1243, 1961.
- 9) S. Skalsky, O. Betbeder-Matibet y P. Weiss, Phys. Rev. A136, 1500, 1964.
- 10) M. B. Maple, Phys. Rev. Lett. A26, 513, 1968.
- 11) J. Kondo, Prog. Theor. Phys. 32, 37, 1964.
- 12) E. Müller-Hartmann y J. Zittartz, Z. Phys. 234, 58, 1970.
- 13) Y. Nagaoka, Phys. Rev. 138, A1112, 1965.
- 14) E. Müller-Hartmann y J. Zittartz, Phys. Rev. Lett. 26, 428, 1971.
- 15) M. B. Maple, W. A. Fertig, A. C. Mota, L. E. DeLong, D. Wohlleben y R. Fitzgerald, Solid State Commun. 11, 829, 1972.

- 16) G. Boato, G. Gallinaro y C. Rizzuto, Phys. Lett. 5, 20, 1963
G. Boato, G. Gallinaro y C. Rizzuto, Phys. Rev. 148, 353, 1966.
- 17) J. Friedel, Nuovo Cimento Suppl. 12, 1861, 1958.
- 18) P. W. Anderson, Phys. Rev. 124, 41, 1961.
- 19) M. J. Zuckermann, Phys. Rev. A140, 899, 1965.
- 20) C. Ratto y A. Blandin, Phys. Rev. 156, 512, 1967.
- 21) A. B. Kaiser, J. Phys. C3, 409, 1970.
- 22) J. R. Schrieffer y D. C. Mattis, Phys. Rev. 140, A1412, 1965.
- 23) J. G. Huber y M. B. Maple, J. Low Temp. Phys. 3, 537, 1970.
- 24) M. B. Maple, J. Wittig y K. S. Kim, Phys. Rev. Lett. 23, 1375, 1969.
- 25) G. Boato y C. Rizzuto, Proc. Int. Conf. Low Temp. Phys. 11 St. Andrews Escocia, Vol 2, pp. 1062, St. Andrews, Scotland, 1968.
- 26) J. G. Huber y M. B. Maple, Proc. Int. Conf. Low Temp. Phys. 13, Boulder, Colorado, 1972, por publicarse.
- 27) E. Müller-Hartmann y J. Zittartz, Solid State Commun. 11, 401, 1972.
- 28) G. Toulouse y B. Coqblin, Solid State Commun. 9, 1611, 1969.
- 29) J. R. Schrieffer y P. A. Wolff, Phys. Rev. 149, 491, 1966.
- 30) A. Theumann, Phys. Rev. B5, 4382, 1972.
- 31) H. Shiba, Prog. Theor. Phys. 50, 50, 1973.
- 32) M. Kiwi y J. Rössler, por publicarse.
- 33) T. Sugawara y H. Eguchi, J. Phys. Soc. Japan 21, 725, 1966.
- 34) T. Sugawara y H. Eguchi, J. Phys. Soc. Japan 26, 1322, 1968.
- 35) J. J. Wollan y D. K. Finnemore, Phys. Lett. A33, 299, 1970.

- 36) J. R. Cooper y C. Rizzuto, J. Low Temp. Phys. 10, 207, 1973.
- 37) T. Satoh y K. Kumagai, J. Phys. Soc. Japan 34, 391, 1973.
- 38) C. W. Dempsey, Comunicacion Privada de datos no publicados.
- 39) C. A. Luengo, J. M. Cotignola, J. Sereni, A. R. Sweedler, M. B. Maple y J. G. Huber, Solid State Commun. 10, 459, 1972.
- 40) F. Meunier, O. Pena, S. Ortega, M. Roth y B. Coqblin, por aparecer.
- 41) F. Meunier y O. Pena, por aparecer.
- 42) W. L. McMillan, Phys. Rev. 167, 331, 1968.
- 43) J. G. Huber, W. C. Fertig y M. B. Maple, por aparecer en Solid State Commun.
- 44) M. Roth, Tesis de Licenciatura (no publicada), Fac. de Ciencias, U. de Chile, 1971.
- 45) Ver por ejemplo J. D. Jackson, "Classical Electrodynamics," p. 225, J. Wiley and Sons, Inc., New York, London, 1962.
- 46) C. A. Luengo, Tesis de Doctorado (no publicada) Inst. Fís. J. A. Balseiro, Universidad Nac. de Cuyo y Centro Atómico Bariloche, 1972.
- 47) E. D. Ramos y D. H. Sanchez han tabulado la función de AG para la depresión de T_c , en el trabajo "Tabulation of the BRT function for the thermal conductivity and the AG function for the depression of T_c ." IBM Library Services, 1133 Westchester Ave., White Plains, New York, 10604.
- 48) S. Ortega, M. Roth, C. Rizzuto y M. B. Maple, Solid State Commun. 13, 5, 1973.
- 49) C. A. Luengo, J. G. Huber, M. B. Maple y M. Roth, Phys. Rev. Lett. 32, 54, 1974.
- 50) C. A. Luengo, J. G. Huber, M. B. Maple y M. Roth, por aparecer en J. of Low Temp. Phys.
- 51) W. Gey y E. Umlauf, Z. Physik 242, 241, 1971.
- 52) J. Flouquet, Phys. Rev. Lett. 27, 515, 1971.

APENDICE

En esta Sección se describe brevemente el equipo y las técnicas empleadas en las mediciones descritas anteriormente.

Superconductividad

El equipo de bajas temperaturas empleado en esta ocasión es similar a uno descrito en un trabajo anterior.⁴⁴ Sin embargo cabe mencionar que las muestras en este caso no se hallaban sumergidas en el líquido, sino que se disponía de un portamuestras donde los termómetros y las muestras, unidos en un mismo bloque de cobre, estaban en contacto térmico con el baño a través de gas de intercambio. De esta manera resulta mas fácil variar en forma continua la temperatura del sistema muestras-termómetros, ya sea enfriando el baño, ya sea calentando el sistema mediante un calefactor, que teniendo el sistema en el líquido. De esta manera se asegura además una mayor homogeneidad de temperatura, ya que el baño de He líquido puede presentar gradientes de temperatura.

El sistema para la detección de la temperatura superconductorora consiste de un puente de mutua inducción. La etapa fundamental de este puente es un transformador donde el primario y el secundario están arrollados concéntricamente. La muestra se ubica en el medio del transformador y se equilibra la salida del puente con la muestra en el estado normal. El puente se excita en a. c. (80 cps) y el campo

magnético alternado que se genera en el centro del transformador atraviesa la muestra en el estado normal; en el estado superconductor, sin embargo, el campo no atraviesa la muestra debido a su conductividad infinita y largo de penetración nulo.⁴⁵ Este cambio en la configuración del campo, se traduce en un cambio de la mutua-inductancia del transformador y por lo tanto en un desequilibrio del puente detector. Este desequilibrio es amplificado y rectificado mediante técnicas de detección sensibles a fase (lock-in); la señal rectificada se lleva a un registrador X-Y y se grafica con la señal del termómetro. De este modo se obtiene de inmediato la temperatura crítica.

La temperatura se determina mediante termómetros resistores de Germanio y de Carbón, calibrados en fábrica o en el laboratorio. La resistencia del termómetro se determina con precisión por comparación de su caída de voltaje con la de una caja de resistencias patrones, para una misma corriente. Con esta calibración e interpolación lineal en el gráfico, se obtienen fácilmente mediciones con 0.5% de precisión.

Para lograr una determinación correcta de la temperatura de transición de una muestra, se acompaña cada medición con la determinación de una temperatura de un patrón de temperatura conocida, como por ejemplo, un elemento de alta pureza. De esta manera se verifica la calibración del termómetro, la reproducibilidad del equipo y el equilibrio térmico.

La temperatura de transición se determina varias veces,

variando la temperatura del sistema en torno de T_c . Para mayor seguridad, se miden las presiones de vapor del baño líquido durante la transición. En general el acuerdo entre las temperaturas determinadas por medio de resistores calibrados y la presión de vapor del baño está dentro de la imprecisión propia del termómetro.

El valor de T_c y el ancho de la transición se determinan como el punto medio y los extremos del segmento que resulta de proyectar en forma horizontal la intersección de ambas líneas de base, normal y superconductora, y la recta tangente a la transición.

Calorimetría

El calorímetro utilizado es del tipo denominado semi-adiabático. En esta clase de calorímetros, la muestra se halla aislada del baño por medio de un pilar de nylon. La muestra es enfriada hasta la temperatura más baja deseada por medio de una llave térmica; una vez alcanzada esta temperatura, se abre la llave y se calienta la muestra mediante pulsos de calor, midiéndose la temperatura antes y después de cada pulso.

Este calorímetro en particular se halla descrito en todo detalle en un trabajo anterior.⁴⁶ Sus características principales son las siguientes: Un evaporador continuo de He^4 permite reducir a un mínimo el consumo de He líquido, una condición importante en este tipo de mediciones que pueden extenderse a lo largo de varias horas (un experimento típico dura aproximadamente 10 horas), un circulador

continuo de He^3 que permite llevar la muestra desde 77°K a 0.5°K en aproximadamente una hora, una adenda sumamente reducida de modo de poder medir muestras relativamente pequeñas, hecho importante al determinar contribuciones de impurezas a los calores específicos. Este último hecho permitió medir muestras de 4 gramos de $(\text{La}, \text{Th})\text{Ce}$ obteniéndose a 4°K valores similares a los que se obtienen para 15 gramos de cobre puro a la misma temperatura.

La muestra aislada del baño y en contacto térmico con el termómetro y el calefactor es calentada por medio de una corriente que circula por el calefactor por un tiempo conocido. Si se conoce la masa m de la muestra, la capacidad calorífica esta dada por

$$C_v = m^{-1} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right),$$

donde ΔT es el cambio de temperatura de la muestra y la entrada de calor por efecto Joule es

$$\Delta Q = (RI^2) \Delta t,$$

donde R es la resistencia del calefactor de manganina, de aproximadamente 100 ohms, determinada con una precisión de uno en mil, I es la corriente que se hace circular por el calefactor, medida con un voltmetro digital al determinar la caída de potencial de una resistencia standard de 1000 ohms, y Δt es el tiempo durante el que circula la corriente, medido con un reloj digital que se acciona simultáneamente con el encendido de la corriente. El tiempo y la corriente se eligen

de modo que el salto de la temperatura sea del orden de 60 mK.

Obviamente la parte más delicada de estas mediciones es la termometría. Para la medición de las temperaturas, se utilizó un puente de Wheatstone alterno a 33 cps. Este puente fue balanceado antes y después de cada pulso de calor. El cambio de la temperatura de la muestra se relaciona con el cambio de la resistencia mediante la expresión:

$$\Delta T = T(R_f) - T(R_i) = \frac{dT}{dR} \Delta R$$

donde los subíndices i y f corresponden a los valores iniciales y finales de la resistencia, antes y después del salto. La función $T(R)$ debe ser determinada empíricamente para cada termómetro, calibrando su resistencia con los diferentes patrones de temperatura existentes (termómetros calibrados, presión de vapor de los líquidos, susceptibilidad magnética del CMN, etc.).

La mayor parte de las calibraciones de los termómetros de este calorímetro fueron hechas por comparación con las presiones de vapor de He^4 y He^3 . Durante las calibraciones se pusieron en contacto los resistores con un bulbo de 0.5 cm^3 de volumen que fue llenado con He^4 para las calibraciones en el rango de 4.2 a 1.5°K y con He^3 para temperaturas menores hasta 0.4°K. Para temperaturas más altas que 4.2°K, los termómetros se calibraron por comparación con un termómetro calibrado en fábrica, marca Cryo-Cal, de 1000 ohms.

Las presiones de vapor fueron determinadas por medio de manómetros de aceite (tubo U) y de mercurio (manómetro de McLeod) y para la obtención de las temperaturas, se emplearon las Tablas de 1958 y de 1962 para He⁴ y He³ respectivamente.

Para la determinación de $T(R)$ se utilizó la función

$$\ln T = \sum_i^N a_i (\ln R)^i .$$

El ajuste se realizó con aproximadamente 60 puntos de calibración y el uso de siete coeficientes fué suficiente para lograr una desviación máxima de 2×10^{-3} . Finalmente, se utilizó un termómetro Speer de 470 ohms, grado 1002 en mediciones donde no se requiriera gran precisión y un termómetro Cryo-Cal de 250 ohms, de reciente aparición en el mercado, que son los más apropiados para el tipo de mediciones descritas en este trabajo.