

INESTABILIDAD DE VALENCIA, DIVERGENCIAS A TEMPERATURA NULA Y SUPERCONDUCTIVIDAD EN COMPUESTOS DE CERIO

Julián G.R. Sereni

División Bajas Temperaturas, Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica.
(8400) San Carlos de Bariloche, Argentina. †

Resumen

Los diversos comportamientos magnéticos del elemento *Cerio* son analizados en base a su estructura electrónica. Dependiendo de los diversos mecanismos que controlan sus propiedades físicas, se pueden estudiar en este elemento fenómenos novedosos como: la inestabilidad de valencia, la interacción entre cuasipartículas de gran masa efectiva (Fermiones pesados), la formación de momentos localizados (Magnetismo Incipiente), la divergencia de los parámetros termodinámicos a $T \rightarrow 0$ ligada a transiciones de fase magnéticas con punto crítico a $T=0$, la coexistencia o exclusión de magnetismo y superconductividad (superconductividad no-convencional). Cada uno de estos temas son tratados siguiendo su respectiva escala de energía. Uno de los mecanismos dominantes en el comportamiento de baja energía es la mezcla cuántica (o hibridación) entre los estados localizados $4f$ y los de la banda de conducción, cuyo rol es analizado en todos estos fenómenos a la luz de los resultados experimentales y los respectivos modelos propuestos. Se describen y comparan además los distintos tipos de técnicas experimentales accesibles y cómo se complementa la información obtenida de cada una de ellas.

Abstract

Different magnetic behaviors of the *Cerium* element are analyzed from its electronic structure. Depending on different mechanisms driving its physical properties, a variety of phenomena can be studied in this element such as: valence instabilities, heavy mass quasiparticles (Heavy Fermions), Localized moments formation, low temperature divergencies of the thermodynamic parameters related to a critical point at $T=0$, coexistence and exclusion of superconductivity and magnetism (unconventional superconductivity). Each of these subjects are discussed following their respective range of energy. One of the dominant mechanisms at low temperature is the quantum mixing (hybridization) between the localized $4f$ state and those of the conduction band, whose role is analyzed in all these phenomena on the base of the experimental results and the respective proposed models. Different available experimental techniques are described and compared in terms of how their respective information can be complemented.

Acto realizado con motivo de la entrega del premio "Enrique Gaviola" en Física Experimental, el 21 de noviembre de 1997.

1. Introducción

A doscientos años de su descubrimiento, los expertos en ciencias de materiales pueden afirmar que: "En su forma elemental, el Cerio es el más fascinante miembro de la Tabla Periódica" [Koskenmaki et al., 1978]. Pero esta afirmación cobra más relevancia aún si se considera también la variedad de fenómenos físicos mostrados por los compuestos intermetálicos formados por este primer componente del Grupo de las Tierras Raras. El número de compuestos binarios de Cerio (Ce) estudiados en sus propiedades estructurales, térmicas y magnéticas supera ya el centenar [Sereni, 1991a], mientras que el explosivo desarrollo de la investigación de compuestos ternarios es ya difícil de cuantificar (más de 400 trabajos fueron publicados solamente en 1996 [Physics Abstract]). Esto se debe al sistemático descubrimiento de nuevos fenómenos, entre los que se encuentran: la inestabilidad de valencia, la formación de cuasipartículas de enorme masa efectiva (Fermiones pesados), la formación de momentos localizados (magnetismo incipiente), la divergencias de los parámetros termodinámicos a $T \rightarrow 0$ ligadas a transiciones de fase magnéticas con puntos críticos a $T=0$, casos de magnetismo itinerante (fluctuaciones de espín), la coexistencia o exclusión de magnetismo y superconductividad (superconductividad no-convencional), ejemplos de magneto resistencia gigante y formación de estados de baja movilidad (semiconductores), entre otros. Tal diversidad de fenómenos se originan en las peculiares propiedades del nivel 4f del Ce y su fuerte correlación con los otros estados electrónicos como veremos seguidamente. Puesto que en el desarrollo de este trabajo aparecen varios conceptos que no son necesariamente familiares para el lector, los que por su importancia merecen ser aclarados, son remitidos (con una letra de referencia) a la sección *Glosario y Disquisiciones* a fin de no interrumpir la continuidad del texto. En el presente trabajo nos referiremos principalmente a las propiedades observadas a bajas temperaturas, que son las que permiten identificar el *estado fundamental* (o de base)^a del nivel 4f del Ce. Como tal, éste es el *estado* de menor energía y por lo tanto, su naturaleza dependerá de factores

más energéticos que juegan su rol a mayor temperatura. A manera de ejemplo podemos citar factores de tipo químico o estructurales, que determinarán si el compuesto se forma o no en el primer caso y cuál será su estructura cristalina en el segundo. De ésta última dependerá a su vez la simetría de los orbitales electrónicos y por lo tanto las propiedades magnéticas.

A fin de tener una visión más global de la variedad de factores que intervienen en este campo de estudio, comenzaremos por la descripción de los orbitales del Ce. Siguiendo una escala descendente en el rango de energías, analizaremos primero la estructura electrónica del mismo, para referirnos luego más específicamente al orbital 4f. Enumeraremos algunas de las técnicas experimentales más usadas según el tipo de información que proveen. Ligado a ello, discutiremos cuáles son las "variables de laboratorio" que permiten modificar el estado fundamental del Ce a fin de "sintonizarlo" experimentalmente en los comportamientos de interés específico.

Los diversos estados magnéticos que muestra el Ce serán presentados y comparados dentro de un diagrama de fase magnético tipo. Prestaremos especial interés a la interfase donde el orden magnético de largo alcance deja lugar a correlaciones magnéticas, en las que las fluctuaciones (tanto térmicas como cuánticas) juegan un rol muy importante. En el otro extremo del diagrama, la formación de un estado "superconductor" o la misma "inestabilidad de la valencia" completan el espectro de los tópicos a ser tratados y que son los de mayor interés en la actualidad.

Aunque aún no existe un tratado que englobe en forma amplia las propiedades generales de los compuestos intermetálicos de Ce, una gran parte de la información actual está compendiada en sucesivos tomos de la serie *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, editada por: K.A. Gschneidner, Jr. y L. Eyring, Elsevier Science Publishers. Varios de sus capítulos son citados en este trabajo. Para detalles más específicos, el lector puede referirse a los *Proceedings* de las conferencias anuales sobre los *Strongly Correlated Electron Systems*, editada por "North-Holland Pub. Co." dentro de la serie *Physica B*.

2. Estructura electrónica del Cerio metálico

La variedad de propiedades físicas mostradas por este elemento se debe fundamentalmente a su particular estructura electrónica, que ya se reflejan en su peculiar diagrama de fase de presión-temperatura como elemento puro (Figura 1). Entre las más llamativas características están: la existencia de un punto crítico entre las fases α y γ (ambas fcc, pero una γ -magnética y la otra no) y la inusual pendiente negativa de la temperatura de fusión hasta llegar a la extrapolación de la interfase relacionada al punto crítico.

Siendo el primer miembro de la serie de las *Tierras Raras*, su composición electrónica consiste en un "carozo" de xenón [Xe], tres electrones de la banda de conducción $[(6s5d)^3]$

y un electrón localizado $[4f]$. Esta estructura se escribe formalmente como: $[Xe] (6s5d)^3 4f^1$. Los electrones del carozo de xenón solo intervienen en algunas mediciones espectroscópicas que involucran fotones de alta energía, los de la banda de conducción son los que le dan la cohesión al metal y el $4f$ es el responsable de las propiedades magnéticas. Esta descripción es válida para cualquier tierra rara desde el Ce al Lu con la sola variación del número de electrones $4f^n$ ($1 \leq n \leq 14$). Pero lo que distingue al Ce es la energía a la que se encuentra su estado $4f$ con respecto al tope de la *banda de conducción*, tal como se muestra en la Figura 2a.

Hay que tomar en cuenta que para todos los elementos de la Tabla Periódica, un estado aún no ocupado va disminuyendo su energía a medida que aumenta el número atómico (A). Finalmente ese estado es ocupado cuando su energía es comparable a la de los otros estados ya ocupados. Así el *La* ($A=57$), que precede al Ce ($A=58$), tiene la configuración electrónica: $[Xe] (6s5d)^3$, con los estados $6p$ y $4f$ desocupados, pero a energías relativamente cercanas. El Ce a su vez, tiene el estado $4f$ ocupado, pero con una energía similar a la de los estados superiores de la banda de conducción. El estado $6p$ queda desocupado, pero a energía cercana a la de *metalización*,^b pudiendo entonces formar parte de una configuración electrónica que sea energéticamente favorecida por alguna simetría cristalina [Sereni, 1985].

Así resulta que en el Ce, el estado $4f^1$ se encuentra poblado y energéticamente muy cercano al *Nivel de Fermi* (de energía ϵ_F).^c Despues de varios años de discusión, se estableció que el nivel $4f^1$ del Ce trivalente (Ce^{3+}) yace aproximadamente a 2eV por debajo de ϵ_F , es decir que: $\epsilon_{4f} - \epsilon_F \approx -2\text{eV}$ (siendo ϵ_{4f} la energía del nivel $4f$). A manera de comparación se puede estimar que el fondo de la banda de conducción esta alrededor de 5eV por debajo de ϵ_F .

Tomando en cuenta que $1\text{eV}=11.000\text{K}$, no sería de esperar efecto alguno por parte del estado $4f$ al variar la temperatura (normalmente dentro de $T \leq 300\text{K}$), pues debería ser tan localizado como los de las restantes tierras raras. Sin embargo existe la posibilidad de una *mezcla cuántica* (o hibridación)^d

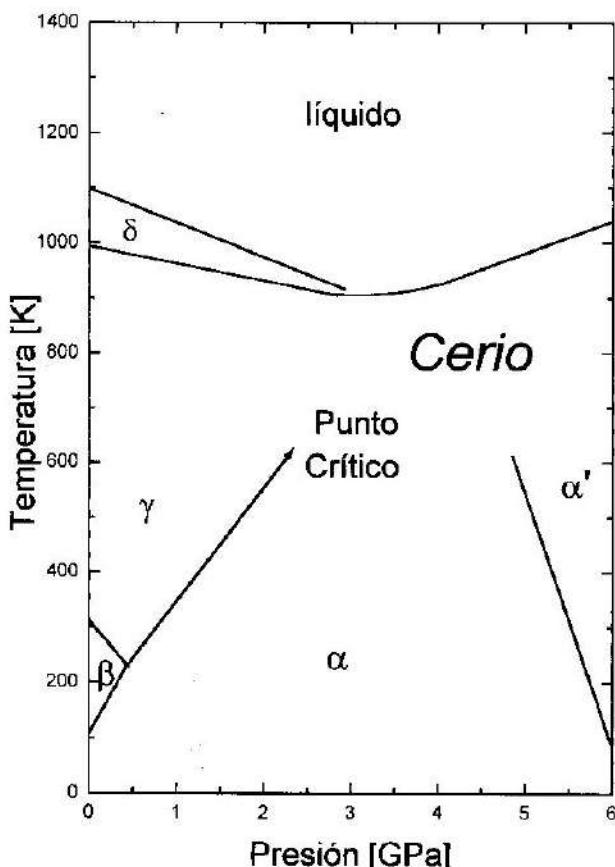


Fig. 1: Diagrama de fase P-T del Ce puro [Koskenmaki et al., 1978]. Las fases β , γ y δ son magnéticas, mientras que las no magnéticas α y α' son de valencia inestable y α' superconductora.

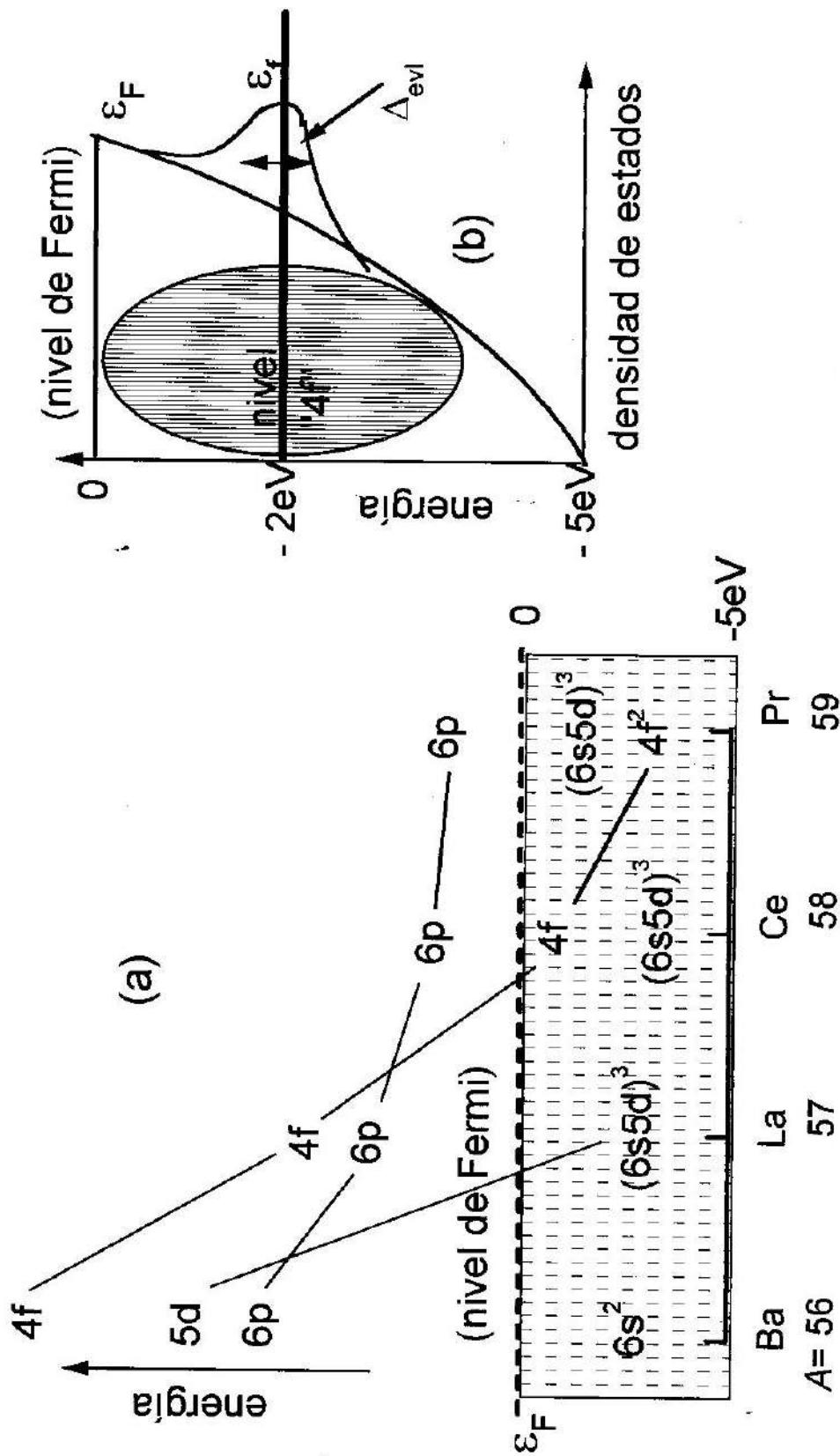


Fig. 2: a) esquema de la variación de la energía de distintos orbitales en función del número atómico (A); b) posición en energía del estado " $4f$ " ensanchado respecto de la banda de conducción.

entre el estado $4f$ y los de la *banda* cuando sus energías son similares. Acorde con los principios de la mecánica cuántica, dicha hibridación produce un *ensanchamiento* en la energía del nivel $4f^d$. Dentro del modelo propuesto por Anderson [Anderson, 1961], este nivel *ensanchado* se considera como un *estado ligado virtual*, cuyo ancho (Δ_{elv}) depende de la densidad de estados electrónicos en el nivel de Fermi (η_F), de la matriz de mezcla (V_{kf}),^d y de la diferencia de energías:

$$\Delta_{elv} = \eta_F \langle V_{kf}^2 \rangle / (\epsilon_{4f} - \epsilon_F)$$

Esta propuesta para los niveles de energía está esquematizada en la Figura 2b. Puesto que este ensanchamiento del nivel $4f$ corresponde a una energía que caracteriza el grado de hibridación del sistema, en la práctica se le atribuye un valor equivalente en temperatura, que es usualmente llamada *temperatura de Kondo*: T_K .^e

Aparecen aquí dos claras variables del sistema, una es la energía del nivel $4f$ respecto del nivel de Fermi ($\epsilon_{4f} - \epsilon_F$) y la otra su ensanchamiento (Δ_{elv}). Ciertamente éstas no son dos variables independientes pero pueden ser cualitativamente separadas para facilitar la discusión del problema. Dada la naturaleza microscópica de estas dos variables, su observación no puede hacerse en forma directa sino a través de mediciones interpretadas utilizando los modelos disponibles. Para un planteo más termodinámico es necesario encontrar cuales son las variables que juegan el rol de *fuerza impulsora*, es decir las que permiten variar las condiciones que controlan el fenómeno bajo estudio.

2.1. Inestabilidad de valencia

Desde el punto de vista macroscópico, se puede plantear el problema en términos de otras dos variables a las que se tiene acceso experimentalmente: la valencia (Z , que se corresponde con el número de partículas en la banda) y el volumen disponible (V_d , de radio r_d) dentro de la celda de Wigner-Seitz.^f Estos dos parámetros definen la electronegatividad de Pauling $= Z/r_d$.^g En un planteo puramente fenomenológico se puede decir que en un sitio del sólido con una dada electrone-

gatividad, el *Ce* acomoda su valencia y su tamaño de tal manera que minimiza la diferencia de electronegatividad con su entorno [Sereni, 1982] tras haber igualado el *potencial químico*.^h

Al analizar estas dos variables, encontramos otra relación empírica entre ellas dada por: $Z^*V_d \approx 150$ [en Å^3], donde V_d es evaluado en coordinación 12 con los primeros vecinos. Una constante similar se obtiene para los elementos polivalentes como el *Uranio*, *Plutonio* y *Americio* incluyendo sus valencias 3, 4, 5 y 6. Ambas relaciones entre Z y r_d fijan el rango de "adaptación" del átomo a un entorno dado, que obviamente para el *Ce* será mayor que el de una tierra rara de valencia estable.ⁱ

Como se ve, las variables alternativas aplicables a un sistema son: la valencia y el volumen disponible. La primera (Z) es la que afecta más fuertemente al *potencial químico* y por ello a la energía del nivel de Fermi, permitiendo las más drásticas variaciones en de las propiedades físicas a través de la variación del factor " $\epsilon_{4f}\epsilon_F$ ". La segunda (V_d) implica un cambio menor, pero continuo, en el esquema de energía del sistema y se refleja fundamentalmente en el ensanchamiento del nivel virtual $4f$. En cuanto al manejo experimental del problema, las variables mencionadas se pueden modificar mediante la variación de la composición de los aleantes del *Ce* (también llamado efecto de aleación, para más detalle ver: Sereni et al., 1994a y 1995a) y la aplicación de presión hidrostática [por ejemplo en: Jaccard et al., 1998].

Si la mencionada mezcla cuántica (medida por Δ_{elv}) es mayor que 0.1eV, puede incluir a más de una configuración electrónica, por lo que el sistema entra en el régimen de *inestabilidad de valencia* ($Z \geq 3$), en el cual tanto la carga como su correspondiente *espín* quedan involucrados en las *fluctuaciones interconfiguracionales*^j [Wohlleben, 1976] asociadas. Siguiendo con la escala de energía decreciente de los estados electrónicos, tenemos que tener en cuenta que el orbital $4f$ tiene una degeneración: $N=14$.^k A causa de la interacción "espín-órbita", esta degeneración se desdobra en un "octuplete" ($N=8$), con momento angular total $J=7/2$ y un sextuplete ($N=6$) con $J=5/2$.^k (ver Figura 3).

Cabe recordar que $N=2J+1$ y que por

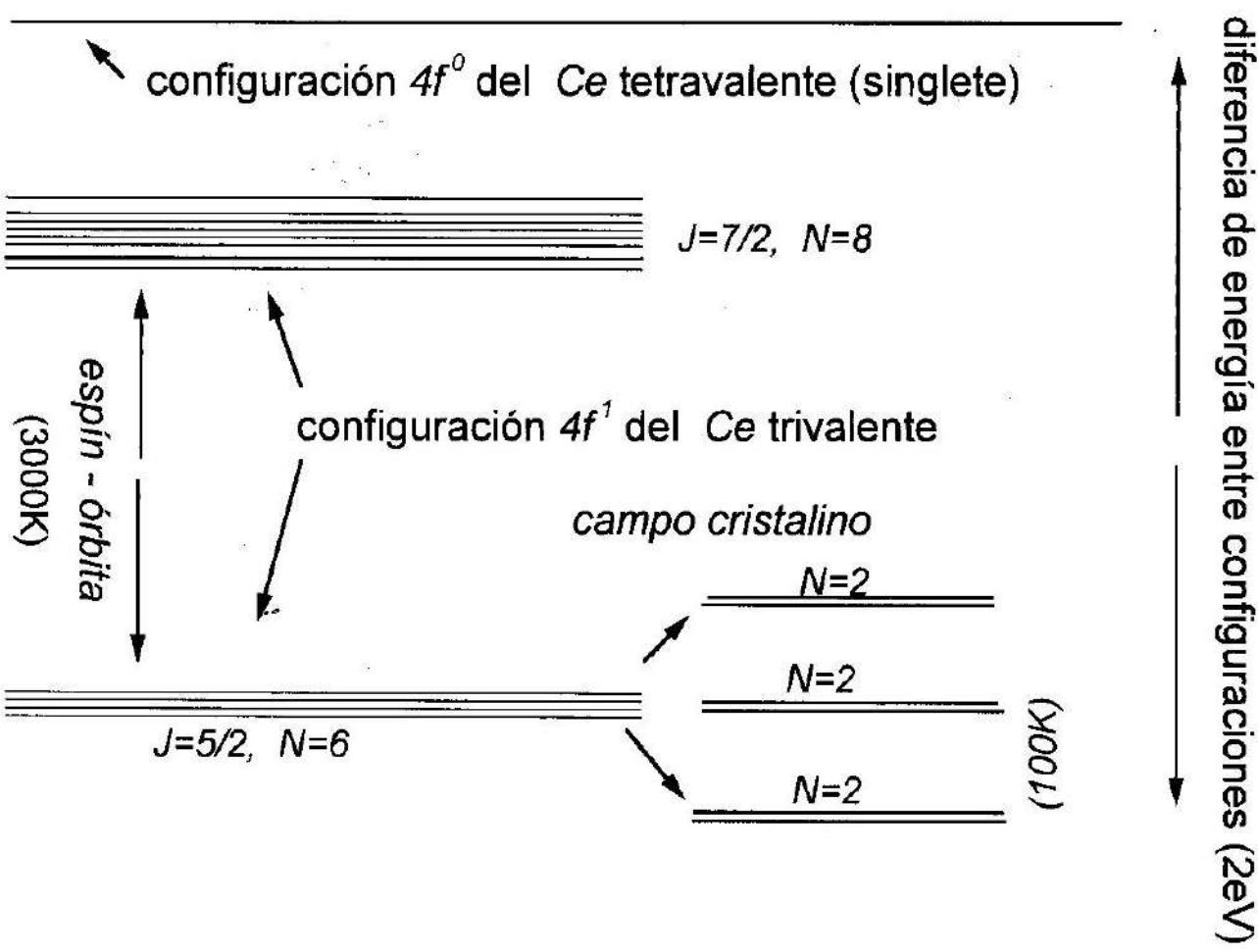


Fig. 3: Esquema energético de los dos estados de valencia del *Ce* y del desdoblamiento de los 14 niveles del orbital $4f$ por el efecto de espín-órbita y de campo cristalino.

las reglas de Hund [ver por ejemplo Aschcroft et al., 1976] el sextuplete es el estado de menor energía en el caso del orbital $4f$ del Ce, siendo dicha interacción "espín-órbita" para el metal puro del orden de 0.3eV (=3000K) [ver por ejemplo Elliott, 1972]. Todas estas consideraciones están formuladas sin tomar en cuenta efectos de simetría espacial, es decir que fueron propuestas para un átomo aislado. Cuando el mismo está inmerso en una estructura cristalina, las cargas eléctricas de sus vecinos reducen el grado de simetría del campo eléctrico, desdoblando una vez más el estado fundamental. Esto se conoce como *efecto de campo cristalino* y es responsable del desdoblamiento del sextuplete fundamental en tres dobletes ($N=2$),¹ también mostrado en la Figura 3.

Para resumir, los diferentes rangos de

energías descriptos en esta sección son presentados en un cuadro comparativo en la Figura 4. Una vez que los elementos de un compuesto están químicamente en contacto, sus propiedades físicas van quedando determinadas según la escala de energías que se muestran en dicha figura. Aunque en el análisis de los resultados experimentales no siempre es tenida debidamente en cuenta esta jerarquía de energías, su consideración es necesaria para no atribuir equivocadamente el origen de algunos fenómenos. Ante las expectativas que suelen abrir los nuevos modelos, se puede llegar a atribuir algún comportamiento magnético de baja energía a algún origen microscópico, cuando en realidad ese origen puede estar simplemente en un cambio de parámetros menos "llamativos", pero más energéticos (como lo es por ejemplo un cambio en la

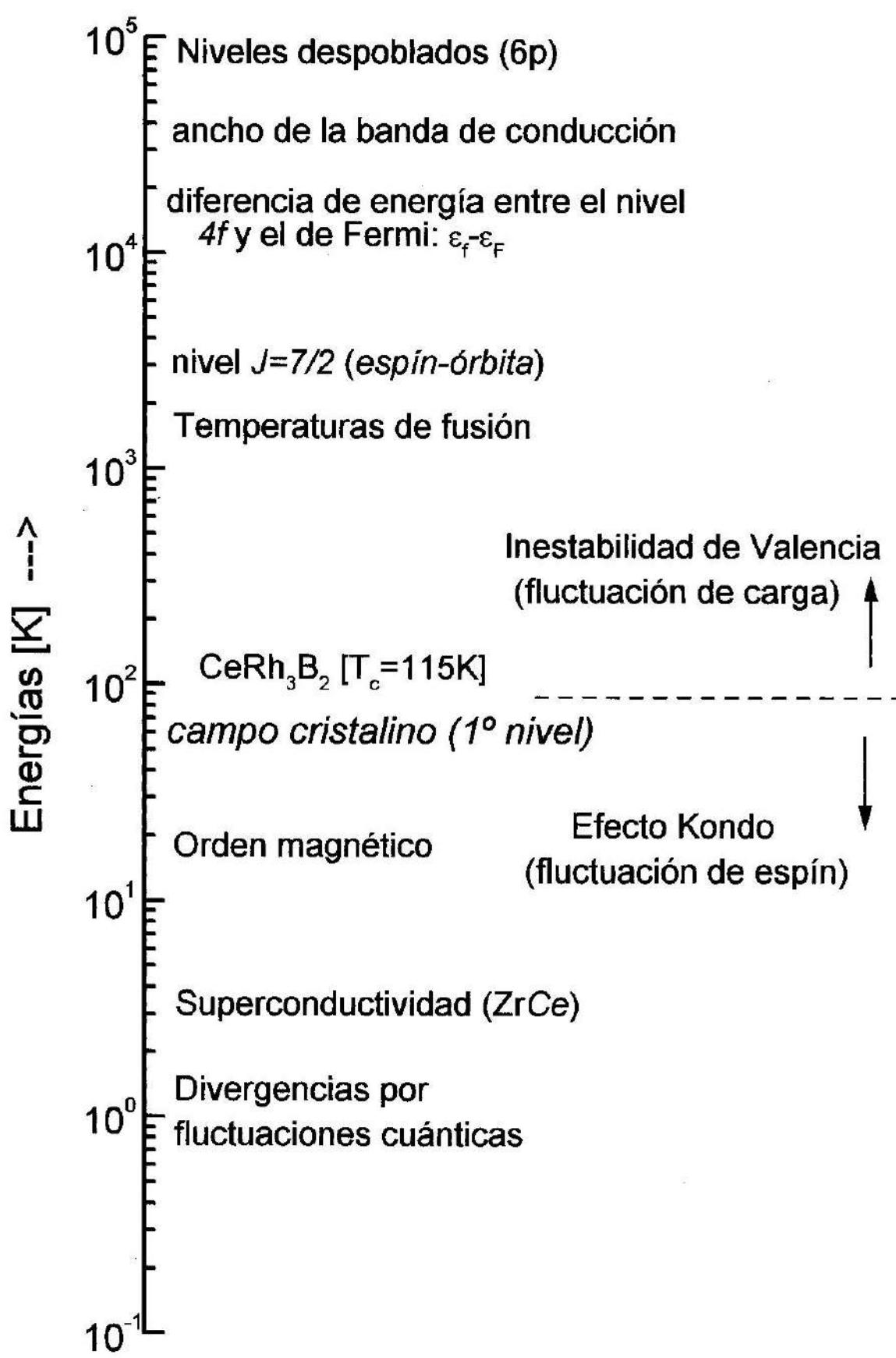


Fig. 4: Esquema comparativo de las escalas de energía de los niveles del Ce y temperaturas de algunos fenómenos característicos.

estructura cristalina respecto de una interacción magnética).

2.2. Bajas energías

Dentro del rango de algunas decenas de grados Kelvin, en varios compuestos intermetálicos de Ce aparecen fases magnéticamente ordenadas.⁷ Cuando la hibridación es débil (con una energía asociada del orden de $T_K=10K$), sólo la componente magnética es afectada y se manifiesta a través de una interacción antiferromagnética entre los momentos magnéticos localizados ($4f$) y los espines de los electrónes de conducción. Esto resulta en un gradual *apantallamiento* de dichos momentos (ver Figura 5a). Este mecanismo se conoce como "efecto Kondo" [Maple et al., 1978], cuya intensidad se mide a través de la ya mencionada temperatura de Kondo (T_K) y está relacionado con un fuerte aumento en la densidad de estados electrónicos en el "nivel de Fermi", ya que $\eta_F \propto 1/T_K$.

A menor temperatura es donde en algunos casos aparece la fase *superconductora*,⁸ que en general está en competencia o coexistencia con alguna componente magnética subyacente. Aunque los compuestos de U son los que más casos de superconductividad presentan, recientemente se han encontrado varios compuestos de Ce que muestran una fase superconductora bajo presión. Este tema será tratado con más detalle en la sección 5.3.

Recientemente ha atraído mucho interés la posible existencia de un *punto crítico a temperatura nula*, relacionado con la extrapolación a $T=0$ de la temperatura de orden magnético (T_{ord}). Aunque no se pueda acceder directamente a esa transición de origen cuántico, las fluctuaciones asociadas a la misma pueden llegar a ser comparables a las fluctuaciones térmicas en un rango de muy baja energía. En ese caso se esperan divergencias en los parámetros termodinámicos (e.g. calor específico y susceptibilidad magnética) cuando $T \rightarrow 0$.

3. Información experimental

Dado que el efecto de hibridación involucra a la banda de conducción y que de ésta dependen la mayoría de las propiedades físi-

cas del sólido, es de prever que este fenómeno afecte a todos sus parámetros mensurables. Es por ello que el tipo de mediciones utilizadas en esta temática fue ampliándose continuamente en cuanto nuevas facilidades experimentales se fueron haciendo más accesibles.

Respecto al tipo de mediciones, podemos dividirlas en dos grandes grupos según que la respuesta del sistema provenga de un estado en equilibrio termodinámico o de uno excitado. En el primer caso, su condición de equilibrio ya implica su carácter de permanencia en el tiempo, es decir que son *lentos* en comparación al tiempo de la respuesta del sistema electrónico. En general estos experimentos están vinculados a propiedades macroscópicas como son las magnéticas (susceptibilidad y magnetización), térmicas (calor específico y expansión térmica) o estructurales (parámetros de la red cristalina). Las mediciones de transporte (resistividad eléctrica o térmica y poder termoeléctrico) si bien no son de equilibrio están referidas a un "estado estacionario" del sistema y su información complementa las anteriores.

Las relacionadas con la excitación o el decaimiento de un estado no ocupado termodinámicamente son en general muy rápidas (entre 10^{-13} y 10^{-17} seg.) y de tipo espectroscópico. Dan en general información específica de algún aspecto microscópico. Las más utilizadas en esta temática son, por ejemplo, las de absorción de rayos-X (XAS) que miden el estado de valencia en forma "instantánea", ya que las fluctuaciones de carga son del orden de 10^{-14} seg. Sus oscilaciones satélites (XANES) dan una medida de la distancia a los primeros vecinos (i.e. el V_d del átomo excitado por fotones de unos 5,8KeV). La resonancia del espín de muones (μ SR) mide la dinámica de la magnetización entre los átomos, y la espectroscopía de electrones fotoexcitados (XPS y UPS, de 900 y 50eV respectivamente) dan el perfil de los niveles electrónicos internos y de la banda de conducción. Finalmente, una de las herramientas más utilizadas en la física del sólido es la "dispersión de neutrones", que provee información sobre el tiempo de "vida media" de los momentos magnéticos (dispersión cuasielástica) y del espectro de niveles de campo cristalino junto con el de

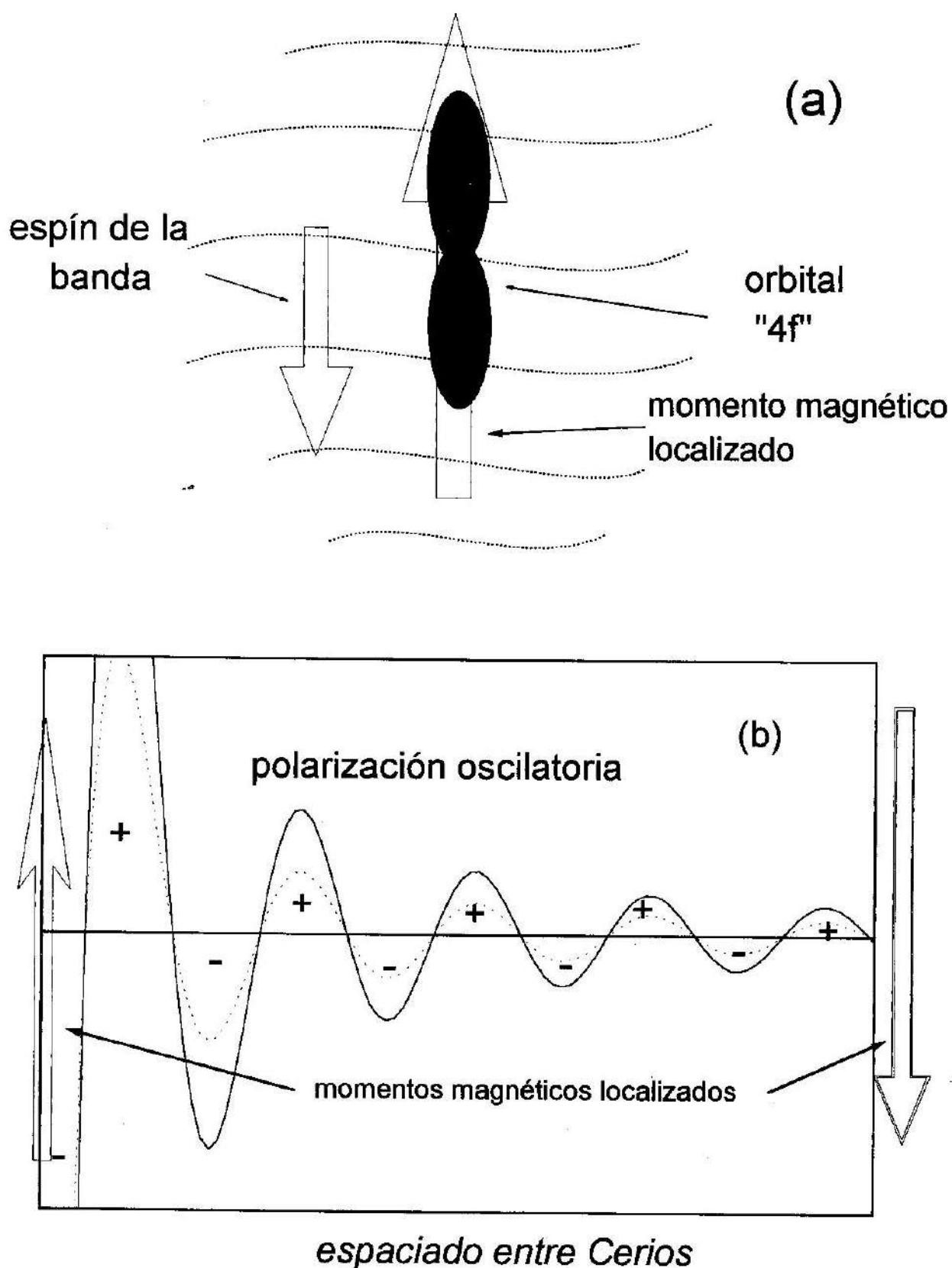


Fig. 5: Representación esquemática de: a) apantallamiento del momento localizado por el espín de los electrones de conducción; b) polarización de los espines de los electrones de conducción a causa de su interacción con el momento localizado.

las oscilaciones térmicas de los átomos (dispersión inelástica). Con neutrones polarizados se puede obtener incluso la estructura magnética del sistema de momentos.

Usualmente, las propiedades de un nuevo compuesto se investigan primero por medio de mediciones termodinámicas y de transporte, que permiten reconocer los distintos componentes de su energía libre, y así efectuar una "puesta en contexto" respecto de otros compuestos ya conocidos. Una vez detectadas las características propias del nuevo sistema, se procede al análisis más microscópico de las mismas por medio de las técnicas espectroscópicas.

3.1. Variables de laboratorio

Existen en cada sistema variables microscópicas, en base a las cuales se pueden formular los modelos teóricos y que en este caso están relacionadas con el acoplamiento (efecto *Kondo*) entre el momento localizado y el "espín de conducción". Sin embargo, en general esas variables no son de acceso directo y por lo tanto se requiere de algún modelo (sea fenomenológico o teórico) para la lectura de los resultados experimentales. Por otra parte, aunque muchas de las variables termodinámicas sean accesibles en forma directa, sus respectivas variables termodinámicamente conjugadas no lo son tan fácilmente, lo cual impide aprovechar toda la riqueza de relaciones existentes entre ellas. Cabe destacar que las variables termodinámicas y sus relaciones (las de Maxwell por ejemplo) son de "lectura" directa, no existiendo para ellas la necesidad conceptual de recurrir a modelo alguno para su interpretación.

Como ya fuera comentado, a lo que realmente se tiene acceso en la práctica es a los *parámetros de control*, que en esta temática son básicamente la presión externa y la variación de la composición de los ligantes. La dilución del Ce con un elemento "neutro" (en general La, Y o Th)^h y la aplicación de campo magnético son también dos herramientas muy usadas, que por las limitaciones del presente trabajo no serán tenidas en cuenta aquí. En otras palabras, los parámetros de control considerados en este trabajo son los que no afectan la "periodicidad" de la red de los Ce

(también llamada red de *Kondo*). Esta propiedad es fundamental para que el sistema esté correlacionado en toda su extensión y encuadre dentro de los *sistemas electrónicos fuertemente correlacionados*.⁹ Aunque la presión es una variable termodinámica accesible, el control del volumen de un sólido a bajas temperaturas es muy difícil, de ahí el magro conocimiento de las propiedades elásticas (compresibilidad, por ejemplo) de estos sistemas. Es interesante hacer notar que la mayoría de los modelos se formulan para volumen constante, cuando la medición de variables fundamentales como el calor específico o la susceptibilidad magnética se hace a presión (i.e. vacío) constante. No es por lo tanto de descartar una posible diferencia entre un resultado experimental y su correspondiente predicción teórica debido a este hecho.¹⁰ En ese sentido, la expansión térmica es un complemento fundamental a las mediciones macroscópicas, pues da cuenta de la variación del volumen con la temperatura.

3.2. Efecto de aleación

Por otro lado, la variación de la composición del ligante del Ce (o efecto de aleación), no puede ser asimilado únicamente a la variación del potencial químico electrónico, ya que el número de partículas es modificado simultáneamente con el volumen disponible en la estructura, dificultando la discriminación de la contribución de cada una de las variables. Comparativamente, la presión tiene la ventaja de ser un parámetro de control casi continuo, con poca variación en la energía del sistema y sobre todo que mantiene la simetría local intacta. En principio se puede decir que actúa principalmente sobre el "ancho" del nivel 4f. El efecto de aleación por su parte, provee una amplia variación del potencial químico a partir de la variación de la diferencia entre ($\epsilon_{4f} - \epsilon_F$), permite estudiar la evolución de un sistema entre dos extremos de distinto comportamiento, construyendo así los *diagramas de fase* de temperatura en función de la concentración.

La variable microscópica que permite describir conceptualmente la evolución de estos sistemas es el *acoplamiento* (*g*) entre los momentos localizados y los espín de la banda

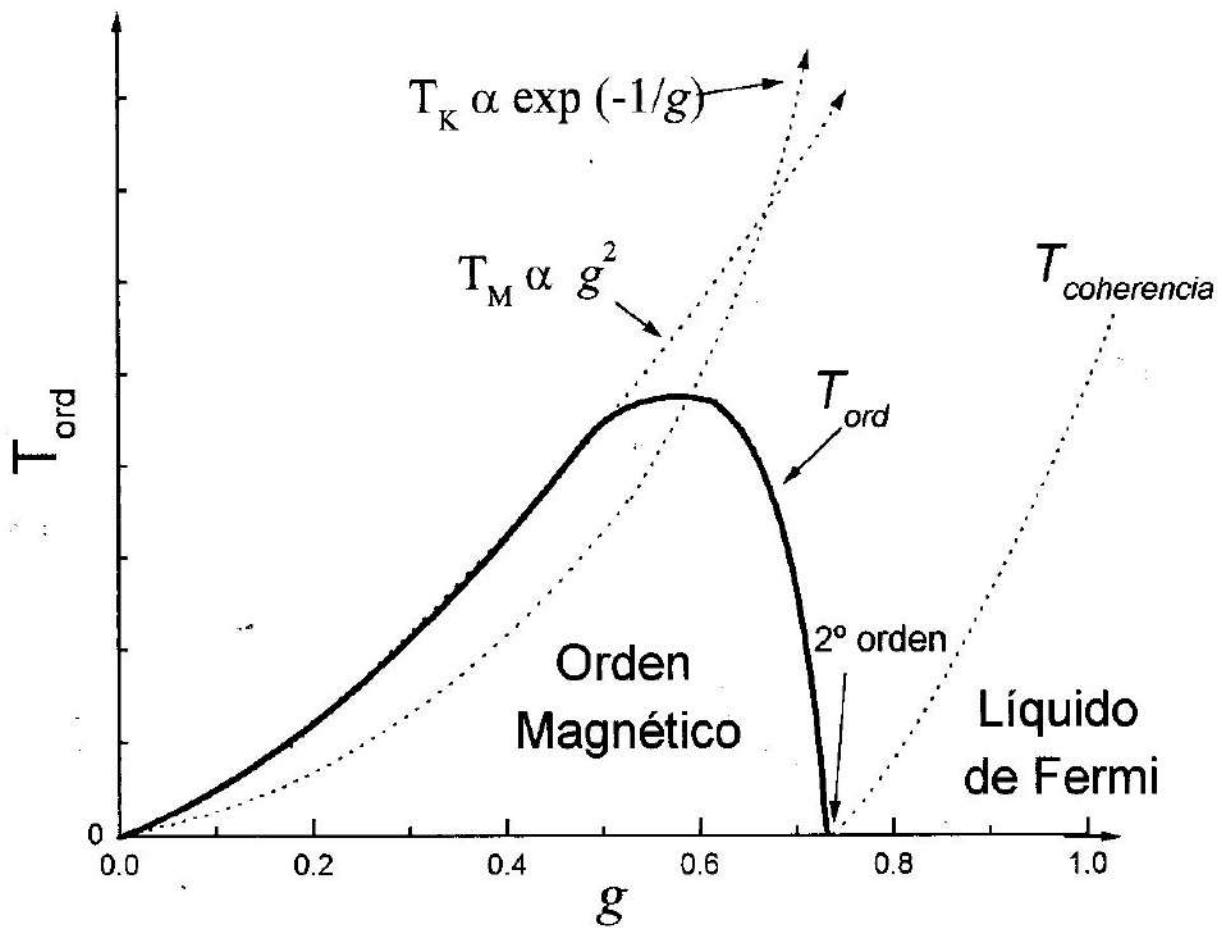


Fig. 6: Diagrama de fases magnético propuesto por Doniach, mostrando la evolución de la temperatura de orden T_{ord} en función de la competencia entre el interacción magnética T_m y el apantallamiento T_K .

de conducción. En el modelo para una *cadena lineal* propuesto por Doniach [1977], se compara la energía de la interacción magnética *entre sitios* de la red (mediada en general por los electrones de conducción, ver Figura 5b) y la del apantallamiento *local* del momento producido por el efecto Kondo. Si dichas energías se representan por los valores de temperatura que las caracterizan, T_m y T_K , las mismas pueden ser comparadas a través de sus respectivas dependencias del parámetro g : $T_m \sim g^2$ y $T_K \sim \exp(-1/g)$ [Doniach, 1977]. Se espera entonces que la temperatura de transición magnética ($T_{ord} = T_c$ ó T_N) aumente con g mientras su valor sea relativamente bajo. En cambio, a valores altos de g dominaría el "apantallamiento" de los momentos magnéticos y T_{ord} debería caer. Se predice por lo tanto que $T_{ord}(g)$ crezca para valores bajos, pase por un máxi-

mo y luego descienda, llegando a cero en un valor caracterizado como g_0 (ver Figura 6).

A pesar de las restricciones que implican haber sido formulado para una *cadena lineal*, con un solo parámetro libre (g) y sin tomar en cuenta los niveles excitados del campo cristalino, este modelo fue tan exitoso que dominó la descripción de los diagramas de fase de numerosos sistemas por más de una década.

Sin embargo, se ha demostrado que la existencia de un máximo en $T_{ord}(g)$ depende de la naturaleza del *parámetro de control*, ya que se comprobó experimentalmente [Sereni et al., 1994b] que variar el volumen de la celda unidad (ΔV) no es lo mismo que cambiar el número de electrones en la banda de conducción (ΔZ). Por lo tanto, el *parámetro modelo* " g " no debe ser identificado como

un parámetro de control.

Recientemente se ha realizado un considerable esfuerzo para estudiar estos sistemas en el límite de $T_{\text{ord}} \rightarrow 0$, ya que la suposición de Doniach para la cadena lineal de tener una transición de segundo orden en $g \rightarrow g_0$ se contradice con los comportamientos de los parámetros termodinámicos observados experimentalmente cerca de la interfase de orden magnético. Las mediciones sugieren más bien la "permanencia" de las correlaciones magnéticas una vez desaparecido el orden de largo alcance o la existencia de algún punto crítico a $T \rightarrow 0$. A valores más altos de g , se espera la formación de estados *coherentes* relacionados con el comportamiento tipo *Líquido de Fermi*, como veremos más adelante.

3.3. Estados magnéticos del Ce

Las tierras raras se caracterizan por su variedad de estructuras magnéticas [Gignoux et al., 1997]. Eso se atribuye a que la interacción entre los momentos magnéticos mayormente observada es de tipo oscilatorio en función de la distancia (ver Figura 5b y Ashcroft, 1976, en pág. 343). La misma consiste en que la interacción entre el momento localizado y el electrón de conducción polariza el espín del mismo. Éste interactúa a su vez con el momento vecino induciendo el ordenamiento de largo alcance.

Una particularidad del Ce es que en la mayoría de sus compuestos, T_{ord} no está en escala con el "factor de De Gennes", sino que su valor es casi un orden de magnitud mayor que el que se espera en comparación al valor del momento angular total "J" de las otras tierras raras. Esto sugiere que en la interacción magnética interviene algún factor que la refuerza, como podría ser la mezcla cuántica con los niveles de conducción. La presencia del campo cristalino juega un rol muy importante en la formación de la estructura magnética, ya que la reducción del grado de simetría aumenta la anisotropía del sistema y permite incluso la coexistencia de diferentes comportamientos magnéticos en las distintas direcciones cristalográficas.

A manera de cuadro sinóptico, podemos agrupar los diferentes comportamientos del Ce siguiendo una escala descendiente en

la energía que caracteriza cada uno de ellos:

- a) Inestabilidad de Valencia (IV)
- b) Fermiones Pesados (FP)
 - Comportamiento tipo "*Líquido de Fermi*" (LF)
 - Coexistencia de "efecto Kondo" con "orden magnético"
- c) Correlaciones magnéticas de corto alcance
 - Desviación del comportamiento LF con divergencias a $T \rightarrow 0$
- d) Orden Magnético (OM) de largo alcance
 - Ferro (F) o Antiferromagnetismo (AF) con todas sus variaciones
- e) Diamagnetismo: Superconductividad (SC) no-convencional.

Dada la variedad de comportamientos que pueden ser inducidos y que éstos no siempre están separados por una transición de fase sino por una variación continua de algún parámetro externo, presentamos en la Figura 7 un diagrama de fase genérico. También existe la posibilidad de estudiar la coexistencia de distintos comportamientos en un mismo compuesto. Esto ocurre cuando el Ce ocupa sitios no equivalentes, que lógicamente tienen entornos que inducen comportamientos diferentes de dicho átomo (ver por ejemplo Tovarelli et al., 1997).

Aunque en un arreglo periódico de momentos magnéticos lo esperable a bajas temperaturas es la aparición de una fase magnéticamente ordenada, la hibridación induce el ya mencionado apantallamiento relacionado con el efecto *Kondo*, por lo que ambos efectos suelen coexistir en ese rango de temperatura. Éste resulta ser el mecanismo distintivo en el comportamiento del Ce.

Dependiendo de la estructura electrónica de la banda de conducción, los espines de sus electrones podrán: compensar (apantallar) completamente los momentos localizados, sobre-compensarlos o sub-compensarlos, dando origen a diferentes comportamientos [Schlotmann et al., 1993]. En dicho arreglo de momentos apantallados, los estados hibridados forman una banda estrecha de muy alta densidad de estados. Es por ello que las cuasipartículas que ocupan esos estados tiene una masa efectiva enorme, cubriendo un rango de tres órdenes de magnitud (en el